

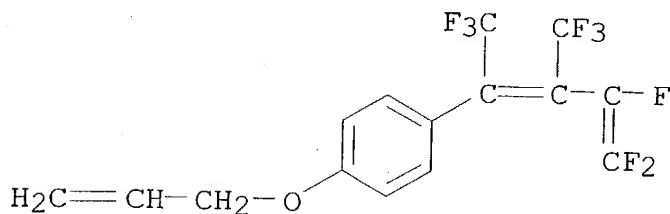
ANSWER 7 OF 10 HCAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN
 997:526149 Document No. 127:206357 UV-curable fluorine-containing
silicone compositions. Yamamoto, Michiharu (Nitto Denko Corp.,
 Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09202855 A2 1997/08/05 Heisei, 35
 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1996-11149
 1996/1/25.

AB The highly sensitive compns., useful for photoresists,
 etc., comprise (A) perfluorobutadienyl arom. compds.
 [F2C:CFC(CF3):CCF3]mAr (Ar = m-valent arom. hydrocarbon having H at
 ≥ 1 o-positions; $m \geq 1$), (B) organopolysiloxanes having
 ≥ 2 Si-bonded alkenyl groups, (C) organohydropolysiloxanes
 having ≥ 3 Si-H, and (D) catalysts for addn. reaction of the
 alkenyl groups and Si-H. Thus, 1,3,5-tris(3,3,3-trifluoropropyl)-
 1,3,5-trimethyltrisiloxane (I) 2.00, hexamethyltrisiloxane (II)
 4.00, and divinylsiloxane 0.085 mmol were treated in the presence of
 H2SO4 to give a vinyl group-terminated siloxane (III), sep., I 2.00,
 II 2.00, tetramethyldisiloxane 0.234, and tetramethyltetrasiloxane
 0.220 mmol were treated in the presence of H2SO4 to give an
organohydropolysiloxane (IV). A UV-cured film formed from a
m-bis(trifluoromethyl)benzene soln. contg. 100 parts a III-IV mixt.
(Si-H/vinyl 2.0), chloroplatinic acid, and 100 parts
(perfluorobutadienyl)benzene showed reduced min. UV energy for
dissoln. in Et3N-contg. N-methyl-2-pyrrolidone.

IT 188819-66-1P 188819-81-0P
 (highly photosensitive silicone compns. for photoresist
 contg.)

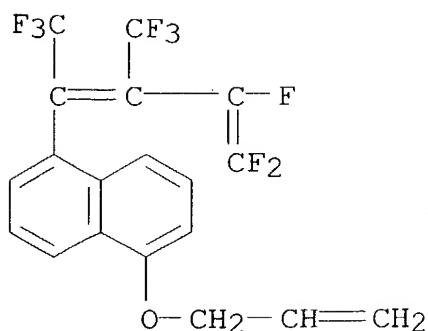
RN 188819-66-1 HCAPLUS

CN Benzene, 1-(2-propenyloxy)-4-[3,4,4-trifluoro-1,2-
bis(trifluoromethyl)-1,3-butadienyl]- (9CI) (CA INDEX NAME)



RN 188819-81-0 HCAPLUS

CN Naphthalene, 1-(2-propenyloxy)-5-[3,4,4-trifluoro-1,2-
bis(trifluoromethyl)-1,3-butadienyl]- (9CI) (CA INDEX NAME)



- IC ICM C08L083-07
ICS C08K005-02; C08L083-05
- CC 37-3 (Plastics Manufacture and Processing)
Section cross-reference(s): 74
- IT Polysiloxanes, preparation
(alkenyl; highly photosensitive silicone compns. for photoresists)
- IT Photoresists
(highly photosensitive silicone compns.)
- IT Polysiloxanes, preparation
(hydrogen; highly photosensitive silicone compns. for photoresists)
- IT 66268-57-3DP, vinyl group-terminated 188819-66-1P
188819-81-0P 194551-29-6P 194551-30-9P 194551-31-0P
194551-32-1DP, hydrosilyl-terminated
(highly photosensitive silicone compns. for photoresist contg.)
- IT 188819-71-8DP, derivs. 188819-74-1DP, derivs.
(highly photosensitive silicone compns. for photoresists)

L30 ANSWER 8 OF 10 HCAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN
1993:639606 Document No. 119:239606 Manufacture of semiconductor having fluoropolymer protecting layer. Unoki, Masao; Yokozuka, Toshisuke; Nakamura, Hide (Asahi Glass Co Ltd, Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05198502 A2 19930806 Heisei, 9 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1992-168416 19920603. PRIORITY: JP 1991-162171 19910606.

AB The semiconductor is manufd. by (1) applying a photoresist soln. contg. a surfactant on a fluoropolymer or applying a surfactant-contg. soln. on a fluoropolymer and then a photoresist soln., (2) exposing, (3) developing, and (4) etching to work the fluoropolymer finely. The 1,1,2,4,4,5,5-heptafluoro-3-oxa-1,6-heptadiene homopolymer protecting film showed low surface energy and low water absorption.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-202855

(43) 公開日 平成9年(1997)8月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/07	L R P		C 0 8 L 83/07	L R P
C 0 8 K 5/02			C 0 8 K 5/02	
C 0 8 L 83/05			C 0 8 L 83/05	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願平8-11149

(22) 出願日 平成8年(1996)1月25日

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 山本 道治

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 牧野 逸郎

(54) 【発明の名称】 紫外線感光性含フッ素シリコーン組成物

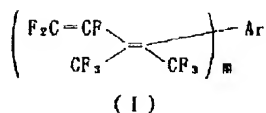
(57) 【要約】

する触媒を含むことを特徴とする。

【課題】紫外線に対して高感度を有する紫外線感光性含フッ素シリコーン組成物を提供することにある。

【解決手段】本発明による紫外線感光性含フッ素シリコーン組成物は、(a) 一般式 (I)

【化1】



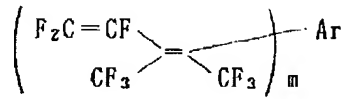
(式中、Arは、パーフルオロブタジエニル基が結合している炭素原子の少なくとも1つのオルト位の炭素原子に水素原子が結合しているm個の芳香族炭化水素基を示し、mは1以上の整数を示す。)で表わされるパーフルオロブタジエニル芳香族化合物、(b) 分子中にケイ素に結合したアルケニル基を少なくとも2個有するアルケニル型オルガノポリシロキサン、(c) 分子中にケイ素に結合した水素原子を少なくとも3個有するオルガノヒドロポリシロキサン、及び(d) ケイ素原子に結合したアルケニル基の水素原子を有するケイ素原子への付加反応に対

1

【特許請求の範囲】

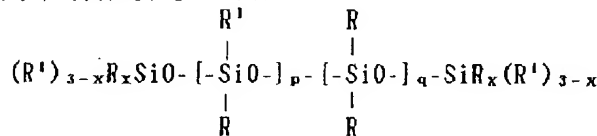
【請求項1】(a) 一般式 (I)

【化1】



(I)

(式中、Arは、パーフルオロブタジエニル基が結合している炭素原子の少なくとも1つのオルト位の炭素原子に水素原子が結合しているm価の芳香族炭化水素基を示し、mは1以上の整数を示す。)

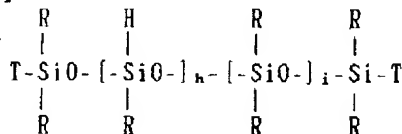


(II)

(式中、R¹ はアルケニル基を示し、Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、フルオロアルキル基か、(ポリ)オキシフルオロアルキレンオキシアルキレン基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示し、xは1又は2の整数を示し、p及びqはそれぞれp≥0及びq≥0を満たす整数を示す。)

【請求項3】オルガノヒドロポリシロキサン(c) が一般式 (III)

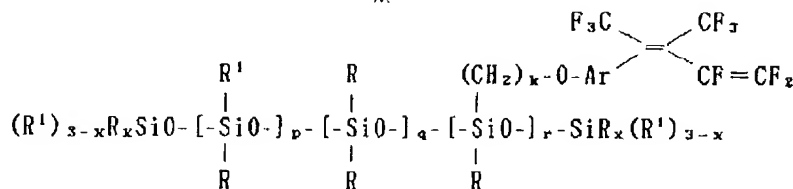
【化3】



(III)

30

※



(IV)

(式中、Arは、パーフルオロブタジエニル基が結合している炭素原子の少なくとも1つのオルト位の炭素原子に水素原子が結合している2価の芳香族炭化水素基を示す。R¹ はアルケニル基を示し、Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示し、kは3～6の整数を示し、xは1又は2の整数を示す。)

2

* オロブタジエニル芳香族化合物、

(b) 分子中にケイ素に結合したアルケニル基を少なくとも2個有するアルケニル型オルガノポリシロキサン、

(c) 分子中にケイ素に結合した水素原子を少なくとも3個有するオルガノヒドロポリシロキサン、及び

(d) ケイ素原子に結合したアルケニル基の水素原子を有するケイ素原子への付加反応に対する触媒を含むことを特徴とする紫外線硬化性含フッ素シリコン組成物。

【請求項2】アルケニル型オルガノポリシロキサン(b)

が一般式 (II)

【化2】

※ (式中、Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示し、h及びiはそれぞれh≥1及びi≥0を満たす整数を示し、Tは水素原子又は上記Rを示し、Tが上記Rであるとき、hはh≥3を満たす整数を示す。)

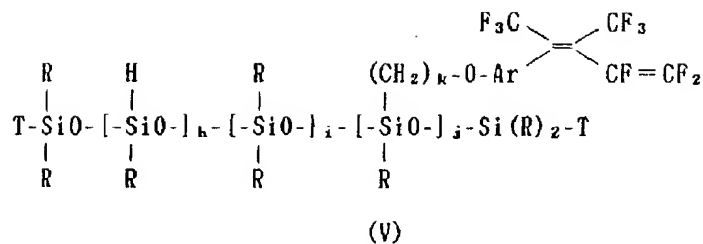
【請求項4】アルケニル型オルガノポリシロキサン(b) が一般式 (IV)

【化4】

★示し、p、q及びrはそれぞれp≥0、q≥0及びr≥1を満たす整数を示す。)

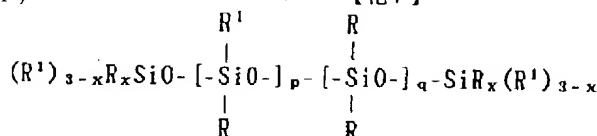
【請求項5】オルガノヒドロポリシロキサン(c) が一般式 (V)

【化5】



(式中、Arは、パーフルオロブタジエニル基が結合している炭素原子の少なくとも1つのオルト位の炭素原子に水素原子が結合している2価の芳香族炭化水素基を示す。Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示し、kは3～6の整数を示し、h、i及びjはそれぞれ $h \geq 1$ 、 $i \geq 0$ 及び $j \geq 1$ を満たす整数を示し、Tは水素原子又は上記Rを示し、Tが上記Rであるとき、hは $h \geq 3$ を満たす整数を示す。)で表わされるパーフルオロブタジエニル基含有オルガノヒドロポリシロキサンである請求項1に記載の紫外線感光性含フッ素シリコン組成物。

【請求項6】(a) 一般式(1)

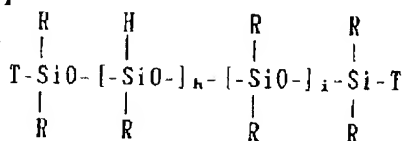


(II)

(式中、 R^1 はアルケニル基を示し、Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、フルオロアルキル基か、(ポリ)オキシフルオロアルキレンオキシアルキレン基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示し、xは1又は2の整数を示し、p及びqはそれぞれ $p \geq 0$ 及び $q \geq 0$ を満たす整数を示す。)で表わされるアルケニル型オルガノポリシロキサン、

(c) 一般式(III)

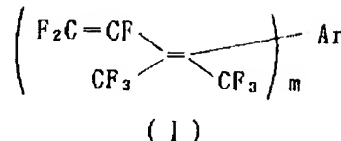
【化8】



(III)

(式中、Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示し、h及びiはそれぞれ $h \geq 1$ 及び $i \geq 0$ を満たす整数を示し、Tは水素原子※

10* 【化6】



(式中、Arは、パーフルオロブタジエニル基が結合している炭素原子の少なくとも1つのオルト位の炭素原子に水素原子が結合しているm価の芳香族炭化水素基を示し、mは1以上の整数を示す。)で表わされるパーフルオロブタジエニル芳香族化合物、

(b) 一般式(II)

【化7】

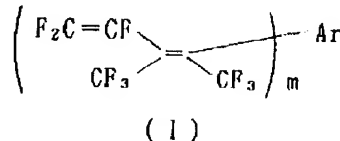
*

※又は上記Rを示し、Tが上記Rであるとき、hは $h \geq 3$ を満たす整数を示す。)で表わされるオルガノヒドロポリシロキサン、及び

(d) ケイ素原子に結合したアルケニル基の水素原子を有するケイ素原子への付加反応に対する触媒を含む請求項1に記載の紫外線硬化性含フッ素シリコン組成物。

【請求項7】(a) 一般式(1)

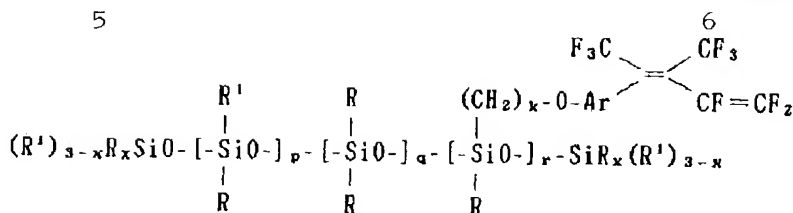
【化9】



(式中、Arは、パーフルオロブタジエニル基が結合している炭素原子の少なくとも1つのオルト位の炭素原子に水素原子が結合しているm価の芳香族炭化水素基を示し、mは1以上の整数を示す。)で表わされるパーフルオロブタジエニル芳香族化合物、

(b) 一般式(IV)

【化10】



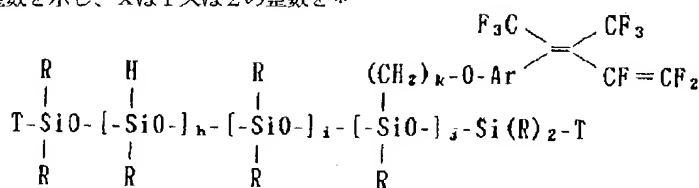
(IV)

(式中、Arは、パーフルオロブタジエニル基が結合している炭素原子の少なくとも1つのオルト位の炭素原子に水素原子が結合している2価の芳香族炭化水素基を示す。R'はアルケニル基を示し、Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示し、kは3～6の整数を示し、xは1又は2の整数を*

*示し、p、q及びrはそれぞれ $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 及び $r \geq 1$ を満たす整数を示す。)で表わされるパーフルオロブタジエニル基含有アルケニル型オルガノポリシロキサン、

(c) 一般式 (V)

【化11】



(V)

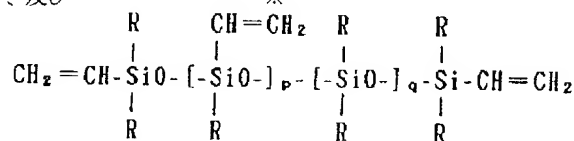
(式中、Arは、パーフルオロブタジエニル基が結合している炭素原子の少なくとも1つのオルト位の炭素原子に水素原子が結合している2価の芳香族炭化水素基を示す。Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示し、kは3～6の整数を示し、h、i及びjはそれぞれ $h \geq 1$ 、 $i \geq 0$ 及び $j \geq 1$ を満たす整数を示し、Tは水素原子又は上記Rを示し、Tが上記Rであるとき、hは $h \geq 3$ を満たす整数を示す。)で表わされるパーフルオロブタジエニル基含有オルガノヒドロポリシロキサン、及び

※(d) ケイ素原子に結合したアルケニル基の水素原子を有するケイ素原子への付加反応に対する触媒を含む請求項1に記載の紫外線硬化性含フッ素シリコン組成物。

【請求項8】アルケニル型オルガノポリシロキサン(b)におけるアルケニル基がビニル基である請求項2、4、6又は7に記載の紫外線硬化性含フッ素シリコン組成物。

【請求項9】アルケニル型オルガノポリシロキサン(b)が一般式 (VIII)

【化12】



(VIII)

(式中、Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、フルオロアルキル基か、(ポリ)オキシフルオロアルキレンオキシアルキレン基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示し、p及びqはそれぞれ $p \geq 0$ 及び $q \geq 0$ を満★

★たす整数を示す。)で表わされる請求項6に記載の紫外線感光性含フッ素シリコン組成物。

【請求項10】パーフルオロブタジエニル基含有アルケニル型オルガノポリシロキサン(b)が一般式 (XVII)

【化13】

$$7$$
$$\text{CH}_2=\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{R} \end{array}}{\overset{\begin{array}{c} \text{R} \end{array}}{\text{Si}}}\text{O}-[\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{R} \end{array}}{\overset{\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}}{\text{SiO}}}]_p-[\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{R} \end{array}}{\overset{\begin{array}{c} \text{R} \end{array}}{\text{SiO}}}]_q-[\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{R} \end{array}}{\overset{\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_x-\text{O-Ar} \end{array}}{\text{SiO}}}]_r-\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{R} \end{array}}{\overset{\begin{array}{c} \text{Si}(\text{R}_z) \end{array}}{\text{Si}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$$
$$\begin{array}{ccc} & & \begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \\ \diagdown \\ = \\ \diagup \\ \text{CF}_3 \end{array} \\ & & \begin{array}{c} \text{8} \\ \text{CF}=\text{CF}_2 \end{array} \end{array}$$

*【0003】

【従来の技術】ケイ素をポリマーの主鎖に含むポリシランが紫外線に対して感光性を有することは、従来、既によく知られている。即ち、ポリマー主鎖の骨格である $\text{Si}-\text{Si}$ 結合が紫外線によってラジカル的に切断され、空气中の水分又は酸素と反応して、分子鎖末端に $\text{Si}-\text{OH}$ 基等が生成して、化学構造が変化し、かくして、紫外線照射の前後でポリマー物性に差異が生じる。このような性質の変化を利用することによって、ポリシランをポジ型のフォトレジストとして用いることができることが知られている。例えば、このようなポリシランの応用として、液晶カラーフィルターの製造工程の簡略化に用いた例が知られている（「日経マイクロデバイス」1994年7月号第90頁）。

$$\left(\begin{array}{c} \text{F}_2\text{C}=\text{CF} \\ \text{CF}_3 \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{array} \right) \text{Ar} \quad m$$

【0008】ここに、前記一般式（I）において、Arは、パーフルオロブタジエニル基が結合している炭素原子の少なくとも1つのオルト位の炭素原子に水素原子が

* 50 子の少なくとも1つのオルト位の炭素原子に水素原子が

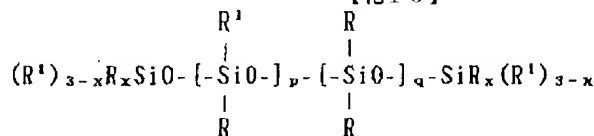
結合しているm価の単環式又は多環式の芳香族炭化水素基を示す。mは1以上の整数を示し、好ましくは、1又は2である。即ち、Arは、単環式又は多環式の2価の芳香族炭化水素基を示す。

【0009】このようなArの好ましい具体例としては、mが1であるとき、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントリル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。しかし、本発明においては、原料の入手の容易さから、1価の芳香族炭化水素基としては、特に、フェニル基又はナフチル基であることが好ましい。

【0010】これらの1価の芳香族炭化水素基は、後述するようなパーフルオロブタジエニル基の光環化反応を阻害しない限りは、芳香環上に不活性な置換基を有していてもよい。このような不活性な置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フルオロアルキル基、水酸基、ニトロ基等を挙げることができる。また、芳香族炭化水素基は、アリルオキシ基を有していてもよい。

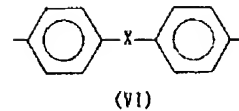
【0011】このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル等を、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブチロキシ基、イソブチロキシ基、sec-ブチロキシ基、tert-ブチロキシ基、ペンチロキシ基、ヘキシロキシ基、オクチロキシ基等を、ハロゲン原子としては、塩素や臭素やフッ素原子を、フルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基等を挙げることができる。また、1価の芳香族炭化水素基は、アリルオキシ基を有していてもよい。

【0012】また、Arの好ましい具体例として、mが2であるとき、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、フェナントリレン基、アントリレン基、一般式 (VI)



*【0013】

【化15】



【0014】(式中、Xは、メチレン基等のアルキレン基又はアルキリデン基、O、S、SO₂等を示す。)で表わされる基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。しかし、本発明においては、原料の入手の容易さから、2価の芳香族炭化水素基としては、特に、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニル基、又はジフェニルエーテル-4,4'-ジイル基であることが好ましい。

【0015】これらの2価の芳香族炭化水素基も、後述するようなパーフルオロブタジエニル基の光環化反応を阻害しない限りは、前述したような不活性な置換基を芳香環上に有していてもよい。また、アリルオキシ基を有していてもよい。

【0016】従って、本発明において、特に、好ましい成分(a)の具体例として、例えば、パーフルオロブタジエニルベンゼン、パーフルオロブタジエニルナフタレン、4-アリルオキシパーフルオロブタジエニルベンゼン、4-アリルオキシパーフルオロブタジエニルナフタレン、4,4'-ビス(パーフルオロブタジエニル)ビフェニル、4,4'-ビス(パーフルオロブタジエニル)ジフェニルエーテル等を挙げることができる。

【0017】本発明による紫外線感光性含フッ素シリコン組成物において、成分(b)は、分子中にケイ素に結合したアルケニル基を少なくとも2個有するアルケニル型オルガノポリシロキサンである。本発明においては、このようなアルケニル型オルガノポリシロキサン(b)の好ましい一例として、一般式 (II)

【0018】

【化16】

(II)

【0019】(式中、R¹はアルケニル基を示し、Rは相互に同一でも異なっていてもよい炭素数1~8のアルキル基か、フルオロアルキル基か、(ポリ)オキシフルオロアルキレンオキシアルキレン基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示し、xは1又は2の整数を示し、p及びqはそれぞれp≥0及びq≥0を満たす整数を示す。)で表わされるものを挙げることができる。

【0020】上記炭素数1~8のアルキル基としては、※50

※例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル等を挙げることができる。また、アルキル基を置換基として有しているフェニル基としては、例えば、トリル基、キシリル基、ベンジル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

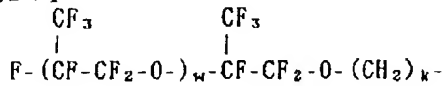
【0021】また、上記フルオロアルキル基としては、例えば、3,3,3-トリフルオロプロピル基を例示するこ

11

とができ、また、(ポリ)オキシフルオロアルキレンオキシアルキレン基として、例えば、一般式 (VII)

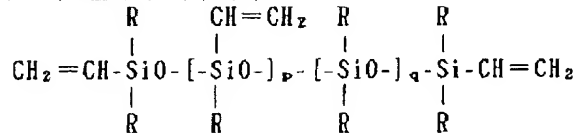
【0022】

【化17】



(VII)

【0023】(式中、kは3~6の整数を示し、wは1~3の整数を示す。)で表わされる基を例示することができるが、しかし、フルオロアルキル基や(ポリ)オキ*



(VIII)

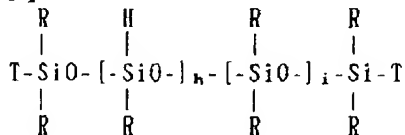
【0027】(式中、Rは相互に同一でも異なっているもよい炭素数1~8のアルキル基か、フルオロアルキル基か、(ポリ)オキシフルオロアルキレンオキシアルキレン基か、又はアルキル基を置換基として有しているもよいフェニル基を示し、p及びqはそれぞれp≥0及びq≥0を満たす整数を示す。)で表わされる末端ビニル基停止オルガノポリシロキサンを挙げることができる。

【0028】ここに、Rの具体例としては、前記一般式 (II) で表わされるアルケニル型オルガノポリシロキサンにおいて例示したものと同じものを挙げることができる。次に、本発明による紫外線感光性含フッ素シリコン組成物において、成分(c)は、分子中にケイ素に結合した水素原子を少なくとも3個有するオルガノヒドロポリシロキサンである。

【0029】本発明において、このようなオルガノヒドロポリシロキサンの好ましい一例として、例えば、一般式 (III)

【0030】

【化19】



(III)

40

※

12

*シフルオロアルキレンオキシアルキレン基は、これら例示したものに限定されるものではない。

【0024】本発明においては、成分(b)は、好ましくは、アルケニル基を分子中に少なくとも2個有する直鎖状のポリシロキサンであり、更に、アルケニル基は、実用上、ビニル基又はアリル基であることが好ましく、特に、ビニル基であることが好ましい。

【0025】従って、本発明において、特に、好ましい成分(b)として、一般式 (VIII)

【0026】

【化18】

※【0031】(式中、Rは相互に同一でも異なっているもよい炭素数1~8のアルキル基か、又はアルキル基を置換基として有しているもよいフェニル基を示し、h及びiはそれぞれh≥1及びi≥0を満たす整数を示し、Tは水素原子又は上記Rを示し、Tが上記Rであるとき、hはh≥3を満たす整数を示す。)で表わされる。

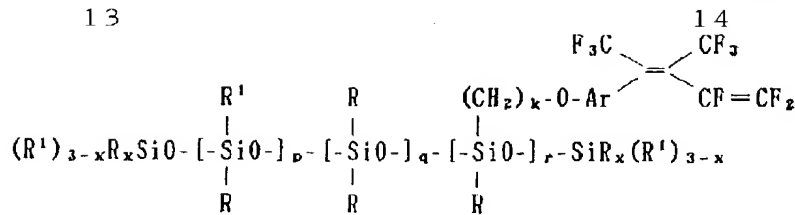
【0032】ここに、上記炭素数1~8のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル等を挙げることができる。また、アルキル基を置換基として有しているフェニル基としては、例えば、トリル基、キシリル基、ベンジル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0033】更に、本発明によれば、前記アルケニル型オルガノポリシロキサン(b)の別の好ましい一例として、一般式 (IV)

【0034】

【化20】

13



(IV)

【0035】(式中、Arは、パーフルオロブタジエニル基が結合している炭素原子の少なくとも1つのオルト位の炭素原子に水素原子が結合している2価の芳香族炭化水素基を示す。R'はアルケニル基を示し、Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示し、kは3～6の整数を示し、xは1又は2の整数を示し、p、q及びrはそれぞれp≥0、q≥0及びr≥1を満たす整数を示す。)で表わされるパーフルオロブタジエニル基含有アルケニル型オルガノポリシロキサンを挙げることができる。

【0036】ここに、Arは、2価の芳香族炭化水素基であって、その好ましい具体例としては、前述したように、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、フェナントリレン基、アントリレン基、前記一般式(VI)で表わされる基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。しかし、本発明においては、原料の入手の容易さから、2価の芳香族炭化水素基としては、特に、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニル基、又はジフェニルエーテル-4,4'-ジイル基であることが好ましい。

【0037】これらの2価の芳香族炭化水素基も、後述*30

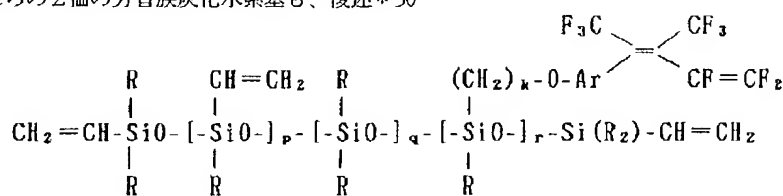
* するようなパーフルオロブタジエニル基の光環化反応を阻害しない限りは、前述したような不活性な置換基を芳香環上に有していてもよい。また、芳香族炭化水素基は、アリルオキシ基を有していてもよい。

【0038】上記炭素数1～8のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル等を挙げることができる。また、アルキル基を置換基として有しているフェニル基としては、例えば、トルイル基、キシリル基、ベンジル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0039】本発明においては、成分(b)は、好ましくは、アルケニル基を分子中に少なくとも2個有する直鎖状のポリシロキサンであり、更に、アルケニル基は、実用上、ビニル基又はアリル基であることが好ましく、特に、ビニル基であることが好ましい。従って、本発明において、特に、好ましい成分(b)の別の一例として、一般式(XVII)

【0040】

【化21】



(XVII)

【0041】(式中、Arは、パーフルオロブタジエニル基が結合している炭素原子の少なくとも1つのオルト位の炭素原子に水素原子が結合している2価の芳香族炭化水素基を示す。Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示し、kは3～6の整数を示し、xは1又は2の整数を示し、p、q及びrはそれぞれp≥0、q≥0及びr≥1を満たす整数を示す。)で表わされるパーフルオロブタジエニル基含有アルケニル型ポリシロキサンを挙げることができる。※

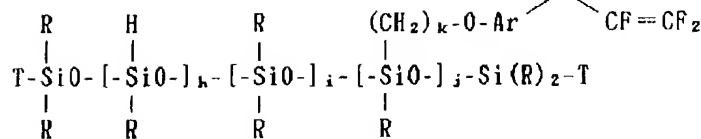
※【0042】ここに、Ar及びRの具体例としては、前記一般式(IV)で表わされるパーフルオロブタジエニル基含有アルケニル型オルガノポリシロキサンにおいて例示したものと同一ものを挙げることができる。

【0043】また、本発明において、オルガノヒドロポリシロキサン(c)の別の好ましい一例として、例えば、一般式(V)

【0044】

【化22】

15



(V)

【0045】(式中、Arは、パーフルオロブタジエニル基が結合している炭素原子の少なくとも1つのオルト位の炭素原子に水素原子が結合している2価の芳香族炭化水素基を示す。Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示し、kは3～6の整数を示し、h、i及びjはそれぞれh≥1、i≥0及びj≥1を満たす整数を示し、Tは水素原子又は上記Rを示し、Tが上記Rであるとき、hはh≥3を満たす整数を示す。)で表わされるパーフルオロブタジエニル基含有オルガノヒドロポリシロキサンを挙げることができる。

【0046】Arの好ましい具体例として、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、フェナントリレン基、アントリレン基、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらの2価の芳香族炭化水素基も、後述するようなパーフルオロブタジエニル基の光環化反応を阻害しない限りは、前述したような不活性な置換基を芳香環上に有していてもよい。

【0047】また、上記炭素数1～8のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル等を挙げることができる。また、アルキル基を置換基として有しているフェニル基としては、例えば、トリル基、キシリル基、ベンジル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0048】次に、本発明による紫外線感光性含フッ素シリコン組成物における上記各成分の製造について説明する。前記一般式(I)で表わされるパーフルオロブタジエニル芳香族化合物(a)は、一般式(IX)

【0049】

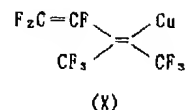
【化23】



【0050】(式中、Arは、ヨウ素(I)が結合している炭素原子の少なくとも1つのオルト位の炭素原子に水素原子が結合しているm価の芳香族炭化水素基を示し、mは1以上の整数を示す。)で表わされる芳香族ヨウ素化合物と、一般式(X)

*【0051】

10 【化24】



【0052】で表わされるパーフルオロブタジエニル銅とのカップリング反応によって得ることができる。このカップリング反応においては、通常、上記パーフルオロブタジエニル銅化合物は、前記芳香族ヨウ素化合物のヨウ素に対して、1当量以上、用いられる。ここに、上記Arの具体例としては、前記一般式(I)で表わされるパーフルオロブタジエニル芳香族化合物において例示したものと同一ものを挙げることができる。

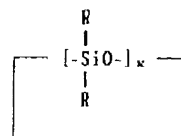
【0053】上記パーフルオロブタジエニル銅の調製と、このようなパーフルオロブタジエニル銅と芳香族ヨウ素化合物との反応は、既に知られている(M. Yamamotoら、アメリカ化学会フッ素化学分会第11回冬季フッ素討論会発表(1993年)、M. Yamamotoら、日本化学会フッ素化学分会第15回フッ素討論会発表(1994年))。

【0054】上記芳香族ヨウ素化合物とパーフルオロブタジエニル銅とのカップリング反応においては、通常、反応溶剤が用いられる。反応溶剤は、特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルトリアミド等のアミド系溶剤が好ましく用いられる。また、カップリング反応の温度は、一般に、0℃以上、反応溶剤の沸点以下であればよいが、好ましく、50～100℃の範囲である。

【0055】前記一般式(II)で表わされるアルケニル型オルガノポリシロキサン(b)は、例えば、一般式(XI)

【0056】

【化25】



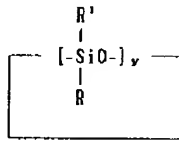
*50 【0057】(式中、Rは相互に同一でも異なっていて

17

もよい炭素数1～8のアルキル基か、又は炭素数1～4のアルキル基を有していてもよいフェニル基を示し、xは3～4の整数を示す。)で表わされるシクロシロキサンと、一般式 (XII)

【0058】

【化26】

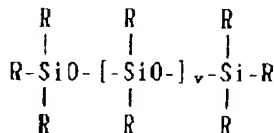


(XII)

【0059】(式中、R¹ はアルケニル基を示し、Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、フルオロアルキル基か、(ポリ)オキシフルオロアルキレンオキシアルキレン基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示し、yは3～4の整数を示す。)で表わされるアルケニル基を有するシクロシロキサンと、一般式 (XIII)

【0060】

【化27】



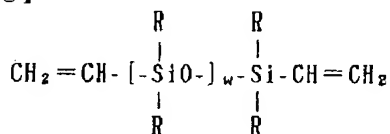
(XIII)

【0061】(式中、Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示し、vは0又は1以上の整数である。)で表わされる末端R基停止オルガノシロキサンから、それぞれ目的に応じた適宜の割合にて、酸又はアルカリ触媒の存在下に平衡化反応によって重合させることによって得ることができる。

【0062】特に、前記一般式 (VIII) で表わされる末端ビニル基停止オルガノポリシロキサン(b)は、例えば、前記一般式 (XI) で表わされるシクロシロキサンと、一般式 (XIV)

【0063】

【化28】



(XIV)

【0064】(式中、Rは相互に同一でも、異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又は炭素数1～4のアルキル基を有していてもよいフェニル基を示し、wは1以上の整数を示す。)で表わされる末端ビニル基

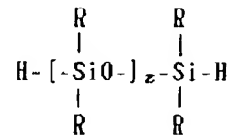
18

停止オルガノシロキサンとをそれぞれ目的に応じた適宜の割合にて、酸又はアルカリ触媒の存在下に平衡化反応によって重合させることによって得ることができる。

【0065】また、前記一般式 (III) で表わされるオルガノポリシロキサン(c)は、例えば、前記一般式 (XI) で表わされるシクロシロキサンと一般式 (XV)

【0066】

【化29】

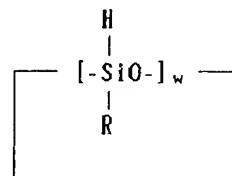


(XV)

【0067】(式中、Rは相互に同一でも、異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又は炭素数1～4のアルキル基を有していてもよいフェニル基を示し、zは1以上の整数を示す。)で表わされるヒドロ基含有シロキサンと一般式 (XVI)

20 【0068】

【化30】



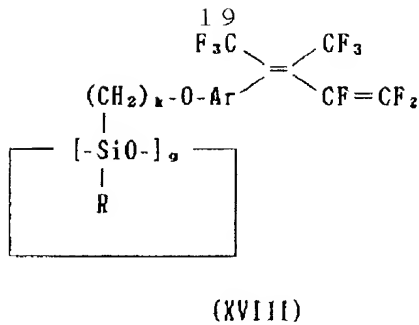
(XVI)

【0069】(式中、Rは相互に同一でも、異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又は炭素数1～4のアルキル基を有していてもよいフェニル基を示し、wは3以上の整数を示す。)で表わされるヒドロ基含有シクロシロキサンをそれぞれ目的に応じた適宜の割合にて平衡化反応によって重合させることによって得ることができる。

【0070】他方、前記一般式 (XVII) で表わされるパーフルオロブタジエニル基含有末端ビニル基停止オルガノポリシロキサン(b)は、例えば、一般式 (XVIII)

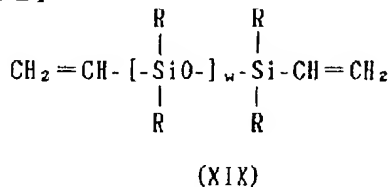
40 【0071】

【化31】



【0072】(式中、Arは2価の芳香族炭化水素基を示し、Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又は炭素数1～4のアルキル基を有していてもよいフェニル基を示し、kは3～6の整数を示し、gは3～10の整数を示す。)で表わされる含フッ素シクロポリシロキサンと、一般式 (XIX)

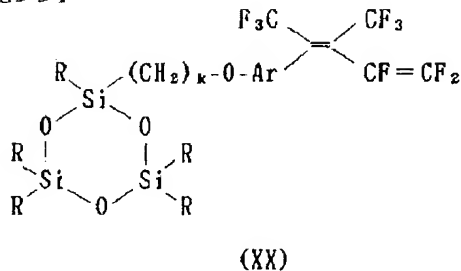
【0073】
【化32】



【0074】(式中、wは1以上の整数を示し、Rは相互に同一でも、異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又は炭素数1～4のアルキル基を有していてもよいフェニル基を示す。)で表わされる末端ビニル基停止オルガノシロキサンとをそれぞれ目的に応じた適宜の割合にて、酸又はアルカリ触媒の存在下に平衡化反応

【0075】ここに、本発明によれば、前記一般式 (XVIII) で表わされる含フッ素シクロポリシロキサンのなかでも、一般式 (XX)

【0076】
【化33】

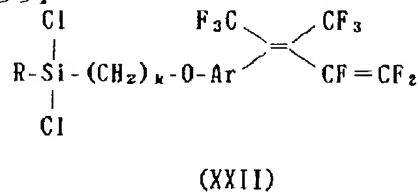


【0077】(式中、Arは2価の芳香族炭化水素基を示し、Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又は炭素数1～4のアルキル基を有していてもよいフェニル基を示し、kは3～6の整数を示す。)で表わされる含フッ素シクロトリシロキサン

10

【0080】(式中、Rは相互に同一でも、異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示す。)で表わされるジシロキサンジオールと、一般式 (XXI)

【0081】
【化35】



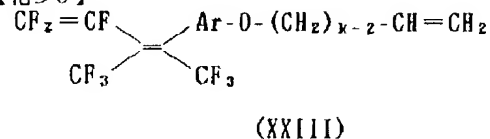
20

【0082】(式中、Arは2価の芳香族炭化水素基を示し、Rは相互に同一でも異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又は炭素数1～4のアルキル基を有していてもよいフェニル基を示し、kは3～6の整数を示す。)で表わされるジクロシラン化合物とをトリエチルアミン等のような第三級アミンの存在下で反応させることによって、得ることができる。

【0083】更に、上記一般式 (XXI) で表わされるジクロシラン化合物は、一般式 (XXII)

【0084】

【化36】



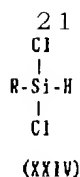
40

【0085】(式中、Arは、パーフルオロブタジエニル基が結合している炭素原子の少なくとも1つのオルト位の炭素原子に水素原子が結合している2価の芳香族炭化水素基を示す。kは3～6の整数を示す。)で表わされるパーフルオロブタジエニル基を有するアルケニル化合物と、一般式 (XXIV)

【0086】

【化37】

50



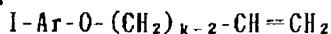
【0087】(式中、Rは相互に同一でも、異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示す。)で表わされるジクロロヒドロシランから白金系触媒を用いて容易に得ることができる。ここに、上記白金系触媒

としては、例えば、塩化白金酸のほか、塩化白金酸と各種オレフィンとの錯化合物等を挙げることができる。

【0088】前記一般式(XXIII)で表わされるパーフルオロブタジエニル基を有するアルケニル化合物は、前述したように、例えば、一般式(XXV)

【0089】

【化38】



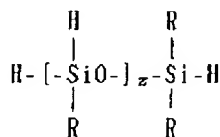
(XXV)

【0090】(式中、Arは、パーフルオロブタジエニル基が結合している炭素原子の少なくとも1つのオルト位の炭素原子に水素原子が結合している2価の芳香族炭化水素基を示す。kは3～6の整数を示す。)で表わされるアルケニル芳香族ヨウ素化合物と、一般式(X)で表わされるパーフルオロブタジエニル銅とのカップリング反応によって得ることができる。

【0091】次に、前記一般式(V)で表わされるパーフルオロブタジエニル基含有オルガノヒドロポリシロキサンは、例えば、前記一般式(XX)で表わされる含フッ素

【0092】

【化39】

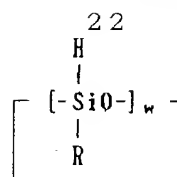


(XXVI)

【0093】(式中、zは1以上の整数を示し、Rは相互に同一でも、異なってもよい炭素数1～8のアルキル基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示す。)で表わされるヒドロ基含有オルガノポリシロキサンと、一般式(XXVII)

【0094】

【化40】



(XXVII)

【0095】(式中、wは3以上の整数を示し、Rは炭素数1～8のアルキル基か、又はアルキル基を置換基として有していてもよいフェニル基を示す。)で表わされるヒドロ基含有オルガノポリシロキサンとをそれぞれ目的に応じた割合で酸又はアルカリを触媒として用いる公知の平衡化反応によって重合させることによって得ることができる。

【0096】本発明による紫外線感光性含フッ素シリコン組成物においては、上述した成分(b)と成分(c)とは、成分(b)のケイ素に結合したアルケニル基1個に対して、成分(c)のケイ素に結合した水素原子が0.1～1.0個、好ましくは、1～3個となるような割合にて用いられる。また、成分(a)は、特に限定されるものではないが、通常、成分(b)と(c)との合計量100重量部に対して、10～300重量部の範囲で用いられる。

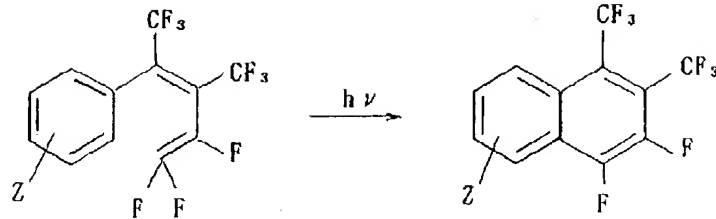
【0097】本発明による紫外線感光性含フッ素シリコン組成物において、成分(d)であるケイ素原子に結合したアルケニル基の水素原子を有するケイ素原子への付加反応、即ち、架橋反応に対する触媒は、成分(b)と成分(c)とを付加反応させるための触媒であって、例えば、白金やロジウムや、また、それらから誘導される錯体等を挙げることができる。そのような錯体としては、例えば、ジビニル型シロキサンの白金錯体、アミノ基を有するシロキサンの白金錯体等を挙げることができる。本発明においては、このような触媒は、成分(b)と成分(c)の合計重量に対して、白金換算にて、通常、1～10000ppmの範囲にて用いられる。

【0098】本発明による紫外線感光性含フッ素シリコン組成物は、上述したような成分(a)、(b)、(c)及び(d)を好ましくはそれぞれ所定割合にて配合することによって得ることができ、更に、必要に応じて、架橋活性を安定化するために、触媒の安定化剤を配合してもよい。また、本発明による紫外線感光性含フッ素有機シリコン組成物は、必要に応じて、含フッ素系溶剤や塩素系溶剤等の適宜の有機溶剤にて希釈してもよい。このような本発明による紫外線感光性含フッ素シリコン組成物は、用途に応じて、種々の基材に容易に塗布することができる。

【0099】前記一般式(I)で表わされるパーフルオロブタジエニル芳香族化合物(a)、正確には、[Z]-1,1,2,5,5,5-ヘキサフルオロ-3-トリフルオロメチル-1,3-ペンタジエン-4-イル基を有する芳香族化合物に紫外線を照射することによって、次式

【0100】

* * 【化41】



【0101】(式中、Zは水素又はパラ位の塩素、トリフルオロメチル基、メトキシ基又はメチル基を示す。)に示すように、芳香環の有するヘキサフルオロブタジエニル基のオルト位とヘキサフルオロブタジエニル基の末端のジフルオロメチレン基とが光環化反応を起こして、フッ化水素を脱離し、新たな芳香環を形成することは、既に知られている(M. Yamamoto ら、アメリカ化学会フッ素化学分会第11回冬季フッ素討論会発表(1993年))。

【0102】更に、オルガノポリシロキサンの主鎖骨格であるSi-O結合は、ケイ素原子とフッ素原子との高い親和性のために、フッ化水素によって切断されることも、既に知られている。このことは、オルガノポリシロキサンのフラグメント化分析法に広く用いられている。

【0103】そこで、本発明による紫外線感光性含フッ素シリコン組成物は、例えば、これを適宜の基材上に塗布し、溶媒を乾燥させて、基材上に被膜を形成させ、次いで、この被膜に紫外線を照射して、被膜を紫外線に感光させ、化学変化を生じさせた後、被膜を加熱して、成分(b)と(c)とを架橋させる。このようにして、本発明による紫外線感光性含フッ素シリコン組成物は、被膜が紫外線に感光した部分、即ち、露光部においては、物性の変化の結果として、上記架橋後においても、例えば、塩基性有機溶剤に溶解性を有する。しかし、紫外線に感光していない部分、即ち、未露光部では、被膜は、例えば、塩基性有機溶剤に不溶性のままである。ここに、成分(b)と成分(c)との上記架橋のための反応温度は、特に、限定されるものではないが、通常、50~200℃の範囲であり、好ましくは、70~150℃の範囲である。

【0104】より詳細には、本発明による紫外線感光性含フッ素シリコン組成物においては、これに紫外線を照射すれば、前述したように、ヘキサフルオロブタジエニル基の光環化反応によってフッ化水素を発生し、このフッ化水素によって、ポリシロキサンの主鎖が切断される結果として、その物性が変化するものとみられる。物性の変化は、具体的には、分子量の減少、水酸基の出現等であり、このような物性の変化によって、組成物の架橋処理後においても、塩基性溶剤に溶解する。ポリシロキサンの分子量の減少は、一般的な分子量測定によって確認することができ、また、水酸基の出現は、赤外線吸収分析法によって確認することができる。

※【0105】成分(b)又は成分(c)がパーフルオロブタジエニル基を有する場合は、成分(b)と成分(c)が上述したように触媒の存在下で架橋するのみならず、成分(b)又は成分(c)が有するパーフルオロブタジエニル基も、前述したように紫外線照射によって反応し、フッ化水素を発生し、同様に、このフッ化水素によって、ポリシロキサンの主鎖が切断されて、その物性が変化するとみられる。

【0106】上記塩基性有機溶剤としては、ポリシロキサンの主鎖を切断するものや、未反応の含フッ素ブタジエニル基や紫外線照射によって生成する芳香環を分解するものでなければ、どのようなものでもよいが、特に、好ましい塩基性有機溶剤として、例えば、第3級アミンや芳香族アミン等を挙げることができる。第3級アミンの具体例としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン等を挙げることができる。

【0107】このような一般の有機溶剤としては、例えば、クロロホルム、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ジエチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルトリアミド等を挙げることができる。

【0108】従って、本発明による紫外線感光性シリコン組成物は、例えば、フォトレジストとして有用であり、上述したような塩基性有機溶剤を所謂現像剤として用いることができる。即ち、本発明による組成物の溶液を適宜の基材上に塗布し、紫外線を照射して、これに感光、即ち、露光させ、加熱処理し、この後、現像剤にて現像して、露光部分を溶解、除去するのである。

【0109】本発明において用いることができる紫外線は、波長が185~400nmの領域にある通常のものでよいが、このなかでは、特に、254~365nmの波長域が好ましい。このような波長域を有する光源としては、一般に市販されている高圧水銀灯や低圧水銀灯を用いることができる。しかし、これら以外にも、紫外線の光源として、エキシマレーザー等のレーザー光源を用いることもできる。更に、必要に応じて、種々の紫外線フィルターを用いて、特定の波長の紫外線を用いてもよい。

【0110】

【発明の効果】以上のように、本発明による紫外線感光性含フッ素シリコン組成物は、これに紫外線を照射す

※50

25

ることによって、高感度に感光するので、そのような性質を利用して、例えば、フォトレジスト等として用いることができる。

【0111】

【実施例】以下に各成分の合成を示す参考例と共に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0112】参考例1

(パーフルオロブタジエニル銅の合成) ドライアイス/イソプロパノールコンデンサー、窒素導入口、セプタムを備えた500mL容量の三口フラスコに活性化した亜鉛末(19g、290mmol)と乾燥したジメチルホルムアミド(300mL)を加えた。これにプロモトリフルオロエチレン($\text{CF}_2=\text{CFBr}$ 、沸点 -2°C 、16g)を徐々に加え、発熱反応が始まるまで、ドライヤーで $50\sim 60^\circ\text{C}$ に加熱し、反応を開始させた。残りのプロモトリフルオロエチレン(32g)を反応溶液の温度が $40\sim 50^\circ\text{C}$ に保持される程度の速度で加えた後、室温で更に攪拌した。終夜、反応させた後、未反応のプロモトリフルオロエチレンを減圧除去した。

【0113】このようにして得た $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ZnBr}$ のジメチルホルムアミド溶液をドライアイス/イソプロパノールコンデンサー、窒素導入口、セプタムを備えた500mL容量の三口フラスコ中の臭化第一銅(CuBr 、29.4g、192mmol)に徐々に滴下した後、室温で20分間攪拌した。このようにして得た $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Cu}$ のジメチルホルムアミド溶液にパーフルオロ-2-ブチン(沸点 -25°C 、33.0g、206mmol)を徐々に滴下した後、室温で3時間攪拌した。この後、過剰のパーフルオロブタジエニル-2-ブチンを減圧除去して、目的とするパーフルオロブタジエニル銅のジメチルホルムアミド溶液を得た($^1\text{F-NMR}$ 収率62%)。

【0114】参考例2

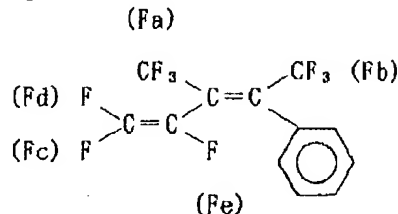
(パーフルオロブタジエニルベンゼンの合成) 参考例1で調製したパーフルオロブタジエニル銅のジメチルホルムアミド溶液(0.8mol/L、140mL、112mmol)にヨードベンゼン(16.3g、80mmol)を徐々に滴下し、得られた混合物を $70\sim 80^\circ\text{C}$ で3時間加熱攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物にエーテル(1L)を加え、減圧下に不溶物を分別した後、エーテル層を水洗した。このエーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エーテルをエバポレータで除去した。このようにして得た濃縮残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒塩化メチレン/ヘキサン(1/1))で精製することによって、目的とするパーフルオロブタジエニルベンゼン(気-液クロマトグラフィー純度97%)を得た。

【0115】 $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): -59.6 (q, 3F, CF_3 , Fa), -60.3 (q, 3F, CF_3 , Fb), -99.1 (dd, 1F, cis- $\text{CF}=\text{CF}_2$, Fc), -111.9 (dd, 1F, trans- $\text{CF}=\text{CF}_2$, Fd), -165.4 (dd, 1F, $\text{CF}=\text{CF}_2$, Fe)($J_{ab}=13\text{Hz}$, $J_{cd}=61\text{Hz}$, $J_{ce}=32\text{Hz}$, $J_{de}=117\text{Hz}$)

26
CF₂, Fc), -111.9 (dd, 1F, trans- $\text{CF}=\text{CF}_2$, Fd), -165.4 (dd, 1F, $\text{CF}=\text{CF}_2$, Fe)($J_{ab}=13\text{Hz}$, $J_{cd}=61\text{Hz}$, $J_{ce}=32\text{Hz}$, $J_{de}=117\text{Hz}$)

【0116】

【化42】



【0117】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $7.2\sim 7.4$ (m, 5H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 153.2 (ddd, $-\text{CF}=\text{CF}_2$, $^1J=294$, 280Hz , $^2J=46\text{Hz}$), 148.3 (q, $\phi-\text{CF}(\text{CF}_3)=\text{CF}(\text{CF}_3)-$, $^2J=32\text{Hz}$), 131.9 (s), 130.8 (s), 129.1 (s), 128.1 (s), 126.2 (m, $-\text{CF}(\text{CF}_3)=\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}=\text{CF}_2$, $^1J=236\text{Hz}$, $^2J=54$, 24Hz), 121.1 (q, CF_3 , $^1J=275\text{Hz}$), 120.9 (qm, CF_3 , $^1J=275\text{Hz}$)

ガスクロマトグラフィー質量分析: 320 (M^+ , 13), 300 (M^+-HF , 17), 281 (13), 251 (M^+-CF_3 , 100), 231 (42), 201 (83), 182 (74), 151 (37)

【0118】

高分解能質量分析(HRMS)($\text{C}_{12}\text{H}_5\text{F}_9$):

実験値 320.0244

計算値 320.0248

フーリエ変換赤外分光法(CCl_4): 3080 (w, C-H), 1795 (s, $-\text{CF}_2=\text{C}-$), 1630 (m), 1446 (s), 1321 (s), 1291 (s), 1238 (s), 1218 (s), 1214 (s), 1195 (s), 1182 (s), 1172 (s), 1132 (s), 871 (m), 843 (m), 710 (m)(cm^{-1})

【0119】参考例3

(p-ヨードアリルオキシベンゼンの合成) 市販のp-ヨードフェノール(39g、177mmol)をテトラヒドロフラン(200mL)に溶解させた。別に、室温下カリウムt-ブトキシド(23g、184mmol)をジメチルスルホキシド(200mL)に溶解させ、これを前記p-ヨードフェノールのテトラヒドロフラン溶液に加え、室温で3時間攪拌して、対応するフェノキシドに誘導した。

【0120】このようにして得たp-ヨードフェノキシ

ドに臭化アリル(20 mL、225 mmol)を室温下に加え、更に、湯浴温度50〜55℃で1時間加熱反応させた。得られた反応混合物をエーテル(1 L)で希釈し、このエーテル層を水洗した。このエーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エーテルをエバポレータで除去した。このようにして得た濃縮残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒塩化メチレン/ヘキサン(1/1))で精製することによって、目的とするp-ヨードアリルオキシベンゼン(46 g)を定量的に得た。

【0121】参考例4

(5-ヨード-1-アリルオキシナフタレンの合成) 5-アミノ-1-ナフトール(25.0 g、157 mmol)を氷水(250 mL)/濃硫酸(10.2 mL)に懸濁させ、これに亜硝酸ナトリウム(10.8 g、188 mmol)を徐々に滴下し、ジアゾニウム塩に誘導した。これにヨウ化カリウム(28.2 g、188 mmol)水溶液(30 mL)を氷冷下に加え、更に、銅粉末(0.1 g)を入れた。反応混合物を湯浴上、75〜80℃で窒素による発泡が収まるまで加熱した。

【0122】このようにして得た反応混合物から不溶物を濾取し、減圧下、加熱乾燥機中で終夜、乾燥させた。得られた乾燥物に酢酸エチル(300 mL)を加え、不溶物を濾別した。エバポレータで濾液から酢酸エチルを除去し、得られた濃縮残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒ヘキサン/酢酸エチル(5/1))で精製することによって、5-ヨード-1-ナフトール(2*

*6.0 g、純度90%、収率61%)を得た。

【0123】この5-ヨード-1-ナフトール(26.0 g、96.3 mmol)をテトラヒドロフランに溶解させ、別に、室温下にカリウムメーボトキシド(12 g、96 mmol)をジメチルスルホキシド(100 mL)に溶解させ、これを前記5-ヨード-1-ナフトールのテトラヒドロフラン溶液に加え、室温で3時間攪拌して、対応するナフトキシドに誘導した。



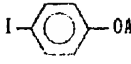
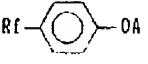
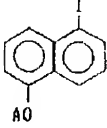
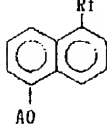
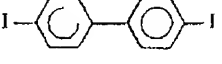
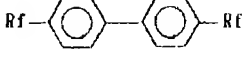
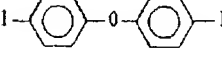
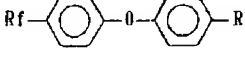
【0124】このようにして得た5-ヨードナフトキシドに臭化アリル(10 mL、116 mmol)を室温下に加え、更に、湯浴温度50〜55℃で1時間加熱反応させた。得られた反応混合物をエーテル(0.5 L)で希釈し、このエーテル層を水洗した。このエーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エーテルをエバポレータで除去した。このようにして得た濃縮残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒クロロホルム/ヘキサン(1/3))で精製することによって、目的とする5-ヨード-1-アリルオキシナフタレン(12.3 g、収率41%)を得た。

20 【0125】参考例5〜8

参考例3〜4と同様にして、4,4'-ジヨードビフェニル及び4,4'-ジヨードジフェニルエーテルを合成した。次いで、以上に合成した芳香族ヨウ素化合物を原料として用いて、参考例2と同様にして、表1に示すパーフルオロブタジエニル芳香族化合物を合成した。

【0126】

【表1】

参考例	ヨード化合物	パーフルオロブタジエニル 芳香族化合物	収 率 (%)
2			76
5			78
6			82
7			69
8			74

(注) Aはアリル基を示し、Rfはパーフルオロブタジエニル基を示す。

【0127】4-パーフルオロブタジエニルフェニルア※50※リルエーテルのプロトンNMRスペクトルを図1に、赤

外線吸収スペクトルを図2に、また、フッ素NMRスペクトルを図3に示す。5-パーフルオロブタジエニルナフチルアリルエーテルのプロトンNMRスペクトルを図4に、赤外線吸収スペクトルを図5に、ガスクロマトグラフィー質量分析スペクトルを図6に、また、フッ素NMRスペクトルを図7に示す。

【0128】4,4'-ビス(パーフルオロブタジエニル)ビフェニルのプロトンNMRスペクトルを図8に、赤外線吸収スペクトルを図9に、ガスクロマトグラフィー質量分析スペクトルを図10に、また、フッ素NMRスペクトルを図11に示す。4,4'-ビス(パーフルオロブタジエニル)ジフェニルエーテルのプロトンNMRスペクトルを図12に、赤外線吸収スペクトルを図13に、ガスクロマトグラフィー質量分析スペクトルを図14に、また、フッ素NMRスペクトルを図15に示す。

【0129】参考例9

A) アルケニル型オルガノポリシロキサン(ポリマー化)

市販の1,3,5-トリス(3,3,3-トリフルオロプロピル)-1,3,5-トリメチルトリシロキサン(0.86g、2.00mmol)と市販のヘキサメチルトリシロキサン(2.32g、4.00mmol)とにジビニルシロキサン(15.8mg、0.085mmol)を加えた。この混合物に室温下に硫酸(7mg)を滴下し、終夜、攪拌した。

【0130】反応終了後、得られた反応混合物にトルエン(10mL)を加え、トリエチルアミンにて反応系を中和し、生成した白色の不溶物(トリエチルアミン硫酸塩)を濾別した。得られた濾液から溶剤と未反応物をストリッピング(1mmHg、80℃)で除去して、目的とする分子両末端にビニル基を有する含フッ素オルガノポリシロキサン(以下、ビニルオイルという。)を得た。計算分子量Mw=20800、官能基数Vi=2である。

B) Si-H基を有するオルガノヒドロポリシロキサンの合成(ポリマー化)

市販の1,3,5-トリス(3,3,3-トリフルオロプロピル)-1,3,5-トリメチルトリシロキサン(0.86g、2.00mmol)と市販のヘキサメチルトリシロキサン(1.16g、2.00mmol)とテトラメチルジシロキサン(3.14mg、0.234mmol)とテトラメチルテトラシロキサン(52.9mg、0.220mmol)とを混合し、この混合物に室温下に硫酸(7mg)を滴下し、終夜、攪拌した。

【0131】反応終了後、得られた反応混合物にトルエン(10mL)を加え、トリエチルアミンにて反応系を中和し、生成した白色の不溶物(トリエチルアミン硫酸塩)を濾別した。得られた濾液から溶剤と未反応物をストリッピング(1mmHg、80℃)で除去して、目的とするSi-H結合を有する含フッ素オルガノヒドロポリシロキサン(以下、水素オイルという。)を得た。計

算分子量Mw=5950、官能基(Si-H)数=5.8である。

【0132】参考例10

(パーフルオロブタジエニル基含有アルケニル型オルガノポリシロキサンの合成)

A) パーフルオロブタジエニルフェニルアリルエーテルの合成

前記パーフルオロブタジエニル銅のジメチルスルホキシド溶液(0.8M/L、140mL、112mmol)に前記p-ヨードアリルオキシベンゼン(20.8g、80mmol)を徐々に滴下し、得られた反応混合物を70~80℃で3時間加熱攪拌した。

【0133】得られた反応混合物にエーテル(1L)を加え、不溶物を減圧下に濾別し、得られたエーテル層を水洗し、これを無水硫酸マグネシウムで吸着される乾燥した後、エーテルをエバポレータで除去した。このようにして得た濃縮残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒塩化メチレン/ヘキサン(1/1))で精製することによって、目的とするパーフルオロブタジエニルフェニルアリルエーテル(30.1g)を定量的に得た。

【0134】B) パーフルオロブタジエニルフェニルオキシプロピルジクロロシラン体の合成

上記パーフルオロブタジエニルフェニルアリルエーテル(6.2g、16mmol)を20mL容量三口茄子型フラスコに仕込み、これに塩化白金酸(30mg)を加え、70℃に加熱して溶解させた。次いで、これにヒドロシリルジクロライド(1.9g、16mmol)を徐々に加え、そのまま、70℃で3時間、反応させて、目的とするパーフルオロブタジエニルフェニルオキシプロピルジクロロシラン体の粗生成物(7.0g)を得た。

【0135】C) パーフルオロブタジエニルベンゼン型トリシロキサンの合成

トリエチルアミン(4.0mL、29mmol)のトルエン(60mL)溶液に上記パーフルオロブタジエニルフェニルオキシプロピルジクロロシラン体(7.0g、14.3mmol)のトルエン(60mL)溶液とジシロキサンジオール(2.4g、14.4mmol)のメチルエチルケトン(60mL)溶液とを室温下に同じ滴下速度にて徐々に加え、3時間室温で攪拌した後に、白色の不溶物(トリエチルアミン塩酸塩)を濾去した。

【0136】得られた反応溶液にエーテル(500mL)を加え、エーテル層を水洗し、このエーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エーテルをエバポレータにて除去し、得られた濃縮残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒塩化メチレン/ヘキサン(1/1))で精製して、目的とするパーフルオロブタジエニルベンゼン型トリシロキサンを得た(5.8g、純度99%、2段階収率73%)。パーフルオロブタジエニルベンゼン型トリシロキサン体のプロトンNMRスペクトル

31

を図16に、赤外線吸収スペクトルを図17に、フッ素NMRスペクトルを図18に、また、その拡大スペクトルを図19に示す。

【0137】D) パーフルオロブタジエニル基含有アルケニル型オルガノポリシロキサン(ポリマー化) 上記パーフルオロブタジエニルベンゼン型トリシロキサン(1.16g、2.00mmol)にジビニルジシロキサン(15.8mg、0.085mmol)を加え、これに硫酸(7mg)を室温下に滴下し、終夜、攪拌した。この後、反*

元素分析値:

実測値 C: 38.47%、H: 4.77%、F: 30.02%

計算値 C: 38.69%、H: 4.54%、F: 30.21%

このビニルオイルのプロトンNMRスペクトルを図20に、赤外線吸収スペクトルを図21に、また、フッ素NMRスペクトルを図22に示す。E) Si-H基を有するパーフルオロブタジエニル基含有オルガノヒドロポリシロキサンの合成(ポリマー化)

【0139】前記パーフルオロブタジエニルベンゼン型トリシロキサン(0.58g、1.00mmol)にヘキサメチルジシロキサン(31.4mg、0.234mmol)とテトラメチルテトラシロキサン(52.9g、0.220mmol)を加え、これに硫酸(7mg)を室温で滴下し、終夜、攪*

元素分析値:

実測値 C: 37.70%、H: 5.23%、F: 26.97%

計算値 C: 37.81%、H: 5.06%、F: 27.18%

この水素オイルのプロトンNMRスペクトルを図23に、赤外線吸収スペクトルを図24に、また、フッ素NMRスペクトルを図25に示す。

【0140】参考例11

(パーフルオロブタジエニルナフチル基含有アルケニル型オルガノポリシロキサンの合成)

A) パーフルオロブタジエニルナフチルアリルエーテルの合成

前記パーフルオロブタジエニル銅のジメチルスルホキシド溶液(0.7M/L、80mL、56mmol)に前記5-ヨード-1-アリルオキシナフタレン(12.3g、40mmol)を徐々に滴下し、得られた反応混合物を70~80℃で3時間加熱攪拌した。

【0141】得られた反応混合物にエーテル(0.5L)を加え、不溶物を減圧下に濾別し、得られたエーテル層を水洗し、これを無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、エーテルをエバポレータで除去した。このようにして得た濃縮残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒クロロホルム/ヘキサン(1/3))で精製することによって、目的とする5-パーフルオロブタジエニルナフチル-1-アリルエーテル(6.7g、収率43%)を得た。

【0142】B) パーフルオロブタジエニルナフチルオキシプロピルジクロシラン体の合成

上記5-パーフルオロブタジエニルナフチル-1-アリ★50

32

* 反応混合物にトルエン(10mL)を加え、トリエチルアミンにて反応系を中和し、生成した白色の不溶物(トリエチルアミン塩酸塩)を濾去した。溶媒と未反応物をストリッピング(1mmHg、80℃)で除去して、分子の両末端にビニル基を有するパーフルオロブタジエニル基含有含フッ素アルケニル型オルガノポリシロキサン(以下、ビニルオイルという。)を得た。計算分子量Mw=14000、官能基数Vi=2である。

【0138】

※ 攪拌した。この後、得られた反応混合物にトルエン(10mL)を加え、トリエチルアミンにて反応系を中和し、生成した白色の不溶物(トリエチルアミン硫酸塩)を濾去した。溶媒と未反応物をストリッピング(1mmHg、80℃)で除去して、目的とするSi-H基を有するパーフルオロブタジエニル基含有含フッ素オルガノヒドロポリシロキサン(以下、水素オイルという。)を得た。計算分子量Mw=2850、官能基(Si-H)数=5.8である。

★ルエーテル(6.4g、16mmol)を20mL容量三口茄子型フラスコに仕込み、これに塩化白金酸(30mg)を加え、70℃に加熱して溶解させた。次いで、これにヒドロシリルジクロライド(1.7g、23mmol)を徐々に加え、そのまま、70℃で3時間、反応させて、目的とするパーフルオロブタジエニルナフチルオキシプロピルジクロシラン体の粗生成物(8.2g)を得た。

【0143】C) パーフルオロブタジエニルナフタレン型トリシロキサンの合成

トリエチルアミン(3.4mL、25mmol)のトルエン(40mL)溶液に上記パーフルオロブタジエニルナフチルオキシプロピルジクロシラン体(8.2g、16.4mmol)のトルエン(40mL)溶液とジシロキサンジオール(2.1g、12mmol)のメチルエチルケトン(40mL)溶液とを室温下に同じ滴下速度にて徐々に加え、3時間室温で攪拌した後に、白色の不溶物(トリエチルアミン塩酸塩)を濾去した。得られた反応溶液にエーテル(300mL)を加え、エーテル層を水洗し、このエーテル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた後、エーテルをエバポレータにて除去し、得られた濃縮残渣(9.3g)をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒クロロホルム/ヘキサン(1/1))で精製して、目的とするパーフルオロブタジエニルナフタレン型トリシロキサンを得た(2.8g、純度99%、2段階収率29%)。

【0144】このパーフルオロブタジエニルナフタレン

型トリシロキサン体のプロトンNMRスペクトルを図26に、赤外線吸収スペクトルを図27に、フッ素NMRスペクトルを図28に、また、その拡大スペクトルを図29に示す。

【0145】D) パーフルオロブタジエニル基含有アルケニル型ポリシロキサンの合成 (ポリマー化)

上記パーフルオロブタジエニルナフタレン型トリシロキサン (1.36 g、2.27 mmol) にジビニルジシロキサン (15.2 mg、0.082 mmol) を加え、これに硫酸 (7 *

元素分析値:

実測値 C: 45.20%, H: 4.55%, F: 26.55%

計算値 C: 45.48%, H: 4.35%, F: 26.65%

【0146】E) Si-H基を有するパーフルオロブタジエニル基含有オルガノヒドロポリシロキサンの合成 (ポリマー化)

前記パーフルオロブタジエニルナフタレン型トリシロキサン (0.60 g、1.00 mmol) にヘキサメチルジシロキサン (28.8 mg、0.214 mmol) とテトラメチルテトラシロキサン (52.8 g、0.220 mmol) を加え、これに硫酸 (7 mg) を室温で滴下し、終夜、攪拌した。この後、得られた反応混合物にトルエン (10 mL) を加※

元素分析値:

実測値 C: 38.58%, H: 5.22%, F: 26.45%

計算値 C: 38.74%, H: 5.09%, F: 26.68%

【0147】実施例1

参考例9において得た分子の両末端にビニル基を有するアルケニル型オルガノポリシロキサンと、分子中にSi-H基を有するオルガノヒドロポリシロキサンとを合計量が100重量部となり、且つ、Si-H基/ビニル基の官能基比率が2.0となるように配合し、これをm-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン900重量部に溶解し、更に、この溶液に塩化白金酸1 mgをエタノール/トルエン (1 mL/3 mL) 混合溶剤に溶解させた触媒溶液6重量部を加えた。

【0148】次いで、上記溶液に参考例2において得たパーフルオロブタジエニルベンゼン100重量部を配合して、コーティング溶液を調製した。このコーティング溶液をアブリケータ法 (25 μm) にてガラス板に塗布し、風乾して、シリコーン被膜を得た。このようにして得たシリコーン被膜に、上方から低圧水銀灯又は高圧水銀灯にて紫外線を照射して、化学変化を生じさせた後、この被膜を更に150℃で10分間、加熱して、架橋被膜とした。このようにして得られた架橋被膜を10%濃度のトリエチルアミンを含むN-メチル-2-ピロリドン溶液に浸漬し、架橋被膜をこの溶液に溶解させるに足る最小の紫外線照射エネルギーを求めた。結果を表2に示す。

【0149】実施例2~5

参考例9において得た分子の両末端にビニル基を有するアルケニル型オルガノポリシロキサンと、分子中にSi-H基を有するオルガノヒドロポリシロキサンとを合計

* mg) を室温下に滴下し、終夜、攪拌した。この後、反応混合物にトルエン (10 mL) を加え、トリエチルアミンにて反応系を中和し、生成した白色の不溶物 (トリエチルアミン硫酸塩) を濾去した。溶媒と未反応物をストリッピング (1 mmHg、80℃) で除去して、分子の両末端にビニル基を有するパーフルオロブタジエニル基含有含フッ素アルケニル型オルガノポリシロキサン (以下、ビニルオイルという。) を得た。計算分子量 $M_w = 16700$ 、官能基数 $V_i = 2$ である。

※え、トリエチルアミンにて反応系を中和し、生成した白色の不溶物 (トリエチルアミン硫酸塩) を濾去した。溶媒と未反応物をストリッピング (1 mmHg、80℃) で除去して、目的とするSi-H基を有するパーフルオロブタジエニル基含有含フッ素オルガノヒドロポリシロキサン (以下、水素オイルという。) を得た。計算分子量 $M_w = 3160$ 、官能基 (Si-H) 数 = 6.1 である。

★-H基を有するオルガノヒドロポリシロキサンとを合計量が100重量部となり、且つ、Si-H基/ビニル基の官能基比率が2.0となるように配合し、これをm-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン900重量部に溶解し、更に、この溶液に塩化白金酸10 mgをエタノール/トルエン (1 mL/3 mL) 混合溶剤に溶解させた触媒溶液6重量部を加えた。

【0150】次いで、上記溶液に参考例5~8において得たパーフルオロブタジエニル芳香族化合物を表2に示すように20~100重量部配合して、コーティング溶液を調製した。このコーティング溶液をアブリケータ法 (25 μm) にてガラス板に塗布し、風乾して、シリコーン被膜を得、これに実施例1と同様にして紫外線を照射した後、加熱架橋させ、この架橋被膜を実施例1と同様にして前記溶液に溶解させるに足る最小の紫外線照射エネルギーを求めた。結果を表2に示す。

【0151】比較例1

参考例9において得た分子の両末端にビニル基を有するアルケニル型オルガノポリシロキサンと、分子中にSi-H基を有するオルガノヒドロポリシロキサンとを合計量が100重量部となり、且つ、Si-H基/ビニル基の官能基比率が2.0となるように配合し、これをm-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン900重量部に溶解し、更に、この溶液に塩化白金酸10 mgをエタノール/トルエン (1 mL/3 mL) 混合溶剤に溶解させた触媒溶液6重量部を加えた。

35

【0152】このコーティング溶液をアブリータ法（25 μ m）にてガラス板に塗布し、風乾して、シリコン被膜を得、これに実施例1と同様にして紫外線を照射した後、加熱架橋させ、この架橋被膜を実施例1と同*

36

*様にして前記溶液に溶解させるに足る最小の紫外線照射エネルギーを求めた。結果を表2に示す。

【0153】

【表2】

	パーフルオロブタジエニル 芳香族化合物の配合量 (重量部)	最小エネルギー量 (mJ/cm ²)	
		高圧水銀灯を用 いた場合	低圧水銀灯を用 いた場合
実施例1	100	850	650
実施例2	100	680	520
実施例3	100	990	740
実施例4	50	640	360
	100	560	340
	200	540	330
実施例5	100	620	380
	200	600	360
比較例1	0	>10000	4500

【0154】実施例6

参考例10において得た分子の両末端にビニル基を有するパーフルオロブタジエニル基含有アルケニル型オルガノポリシロキサンと、分子中にSi-H基を有するパーフルオロブタジエニル基含有オルガノヒドロポリシロキサンとを合計量が100重量部となり、且つ、Si-H基/ビニル基の官能基比率が2.0となるように配合し、これをm-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン900重量部に溶解し、更に、この溶液に塩化白金酸10mgをエタノール/トルエン（1mL/3mL）混合溶剤に溶解させた触媒溶液6重量部を加えた。

【0155】次いで、上記溶液に参考例2において得たパーフルオロブタジエニルベンゼン100重量部を配合して、コーティング溶液を調製した。このコーティング溶液をアブリータ法（25 μ m）にてガラス板に塗布し、風乾して、シリコン被膜を得た。このようにして得たシリコン被膜に、上方から低圧水銀灯又は高圧水銀灯にて紫外線を照射した後、この被膜を更に150℃で10分間加熱して、架橋被膜とした。このようにして得られた架橋被膜を10%濃度のトリエチルアミンを含むN-メチル-2-ピロリドン溶液に浸漬し、架橋被膜をこの溶液に溶解させるに足る最小の紫外線照射エネルギーを求めた。結果を表3に示す。

20※【0156】実施例7～10

参考例10において得た分子の両末端にビニル基を有するパーフルオロブタジエニル基含有アルケニル型オルガノポリシロキサンと、分子中にSi-H基を有するパーフルオロブタジエニル基含有オルガノヒドロポリシロキサンとを合計量が100重量部となり、且つ、Si-H基/ビニル基の官能基比率が2.0となるように配合し、これをm-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン900重量部に溶解し、更に、この溶液に塩化白金酸10mgをエタノール/トルエン（1mL/3mL）混合溶剤に溶解させた触媒溶液6重量部を加えた。

30

【0157】次いで、上記溶液に参考例5～8において得たパーフルオロブタジエニル芳香族化合物を表3に示すように20～100重量部配合して、コーティング溶液を調製した。このコーティング溶液をアブリータ法（25 μ m）にてガラス板に塗布し、風乾して、シリコン被膜を得、これに実施例1と同様にして紫外線を照射した後、加熱架橋させ、この架橋被膜を実施例1と同様にして前記溶液に溶解させるに足る最小の紫外線照射エネルギーを求めた。結果を表3に示す。

40【0158】

【表3】

※

	パーフルオロブタジエニル 芳香族化合物の配合量 (重量部)	最小エネルギー量 (mJ/cm ²)	
		高圧水銀灯を用 いた場合	低圧水銀灯を用 いた場合
実施例6	100	570	340
実施例7	100	560	330
実施例8	100	590	340
実施例9	50	520	320
	100	510	310
	200	500	300
実施例10	100	560	330
	200	540	320

【0159】実施例11~15

参考例11において得た分子の両末端にビニル基を有するパーフルオロブタジエニル基含有アルケニル型オルガノポリシロキサンと、分子中にSi-H基を有するパーフルオロブタジエニル基含有オルガノヒドロポリシロキサンとを合計量が100重量部となり、且つ、Si-H基/ビニル基の官能基比率が2.0となるように配合し、これをm-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン900重量部に溶解し、更に、この溶液に塩化白金酸10mgをエタノール/トルエン(1mL/3mL)混合溶剤に溶解させた触媒溶液6重量部を加えた。

【0160】次いで、上記溶液に参考例2、5~8において得たパーフルオロブタジエニル芳香族化合物を50~200重量部の範囲で配合して、コーティング溶液を*

*調製した。このコーティング溶液をアプリケーション法(25μm)にてガラス板に塗布し、風乾して、シリコーン被膜を得た。

【0161】このようにして得たシリコーン被膜に、上方から低圧水銀灯又は高圧水銀灯にて紫外線を照射した後、この被膜を更に150℃で10分間加熱して、架橋被膜とした。このようにして得られた架橋被膜を10%濃度のトリエチルアミンを含むN-メチル-2-ピロリドン溶液に浸漬し、架橋被膜をこの溶液に溶解させるに足る最小の紫外線照射エネルギーを求めた。結果を表4に示す。

【0162】

【表4】

	パーフルオロブタジエニル 芳香族化合物の配合量 (重量部)	最小エネルギー量 (mJ/cm ²)	
		高圧水銀灯を用 いた場合	低圧水銀灯を用 いた場合
実施例11	100	600	350
実施例12	100	580	360
実施例13	100	620	340
実施例14	50	540	340
	100	530	330
	200	520	320
実施例15	100	570	340
	200	560	330

【図面の簡単な説明】

【図1】は4-パーフルオロブタジエニルフェニルアリルエーテルのプロトンNMRスペクトルである。

【図2】は4-パーフルオロブタジエニルフェニルアリルエーテルの赤外線吸収スペクトルである。

【図3】は4-パーフルオロブタジエニルフェニルアリルエーテルのフッ素NMRスペクトルである。

【図4】は5-パーフルオロブタジエニルナフチルアリルエーテルのプロトンNMRスペクトルである。

【図5】は5-パーフルオロブタジエニルナフチルアリル

※ルエーテルの赤外線吸収スペクトルである。

【図6】は5-パーフルオロブタジエニルナフチルアリルエーテルのガスクロマトグラフィー質量分析スペクトルである。

【図7】は5-パーフルオロブタジエニルナフチルアリルエーテルのフッ素NMRスペクトルである。

【図8】は4,4'-ビス(パーフルオロブタジエニル)ビフェニルのプロトンNMRスペクトルである。

【図9】は4,4'-ビス(パーフルオロブタジエニル)ビフェニルの赤外線吸収スペクトルである。

【図10】は4,4'-ビス(パーフルオロブタジエニル)ビフェニルのガスクロマトグラフィー質量分析スペクトルである。

【図11】は4,4'-ビス(パーフルオロブタジエニル)ビフェニルのフッ素NMRスペクトルである。

【図12】は4,4'-ビス(パーフルオロブタジエニル)ジフェニルエーテルのプロトンNMRスペクトルである。

【図13】は4,4'-ビス(パーフルオロブタジエニル)ジフェニルエーテルの赤外線吸収スペクトルである。

【図14】は4,4'-ビス(パーフルオロブタジエニル)ジフェニルエーテルのガスクロマトグラフィー質量分析スペクトルである。

【図15】は4,4'-ビス(パーフルオロブタジエニル)ジフェニルエーテルのフッ素NMRスペクトルである。

【図16】はパーフルオロブタジエニルベンゼン型トリシロキサン体のプロトンNMRスペクトルである。

【図17】はパーフルオロブタジエニルベンゼン型トリシロキサン体の赤外線吸収スペクトルである。

【図18】はパーフルオロブタジエニルベンゼン型トリシロキサン体のフッ素NMRスペクトルである。

【図19】はパーフルオロブタジエニルベンゼン型トリ

シロキサン体のフッ素NMRスペクトルの拡大である。

【図20】はビニルオイルのプロトンNMRスペクトルである。

【図21】はビニルオイルの赤外線吸収スペクトルである。

【図22】はビニルオイルのフッ素NMRスペクトルである。

【図23】は水素オイルのプロトンNMRスペクトルである。

10 【図24】は水素オイルの赤外線吸収スペクトルである。

【図25】は水素オイルのフッ素NMRスペクトルである。

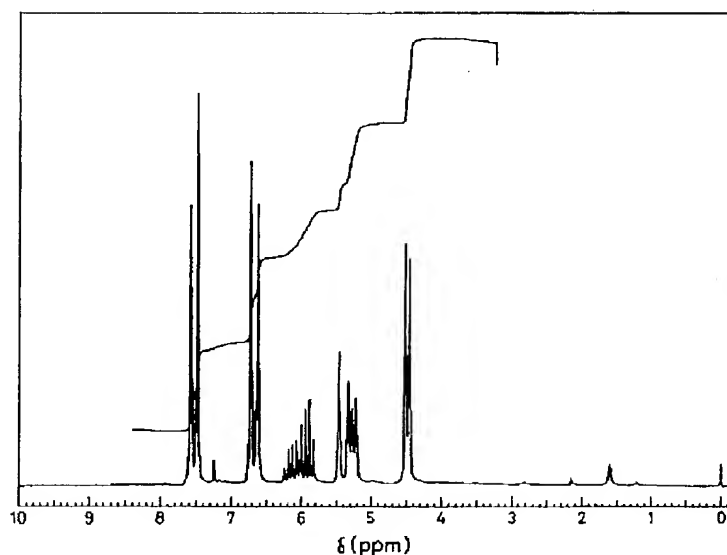
【図26】はパーフルオロブタジエニルナフタレン型トリシロキサン体のプロトンNMRスペクトルである。

【図27】はパーフルオロブタジエニルナフタレン型トリシロキサン体の赤外線吸収スペクトルである。

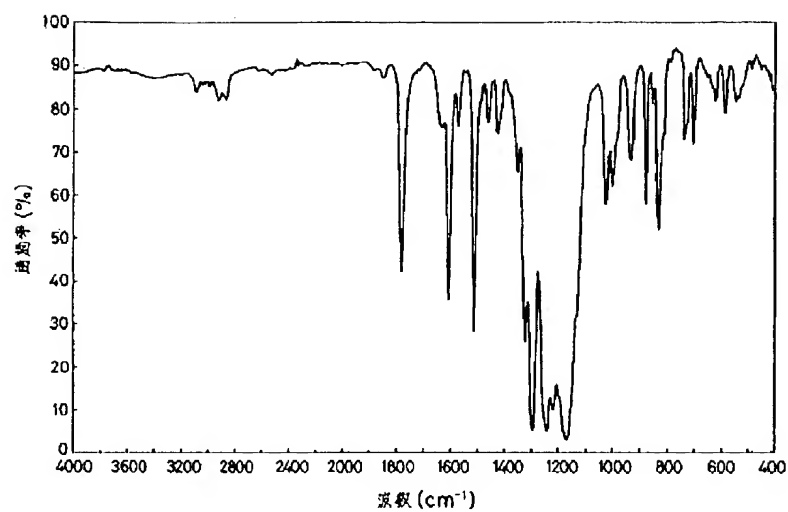
【図28】はパーフルオロブタジエニルナフタレン型トリシロキサン体のフッ素NMRスペクトルである。

20 【図29】はパーフルオロブタジエニルナフタレン型トリシロキサン体のフッ素NMRスペクトルの拡大である。

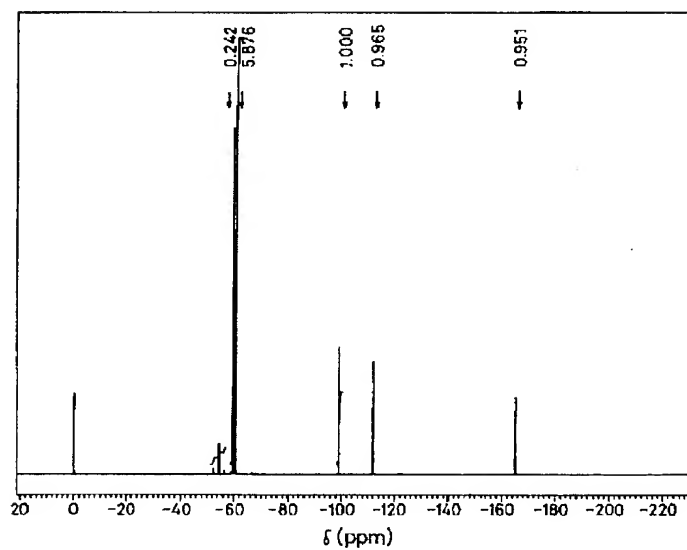
【図1】



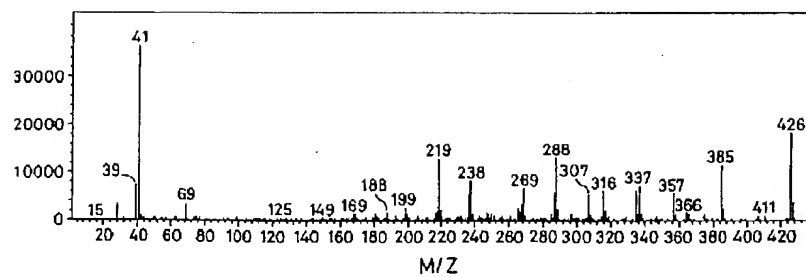
【図2】



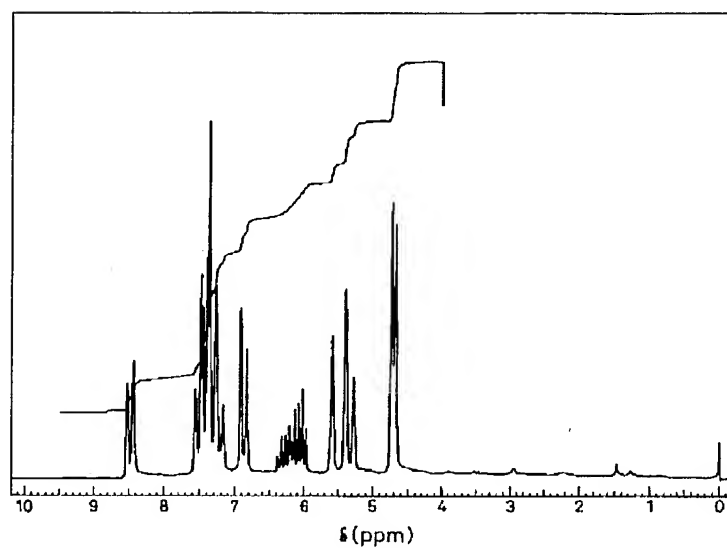
【図3】



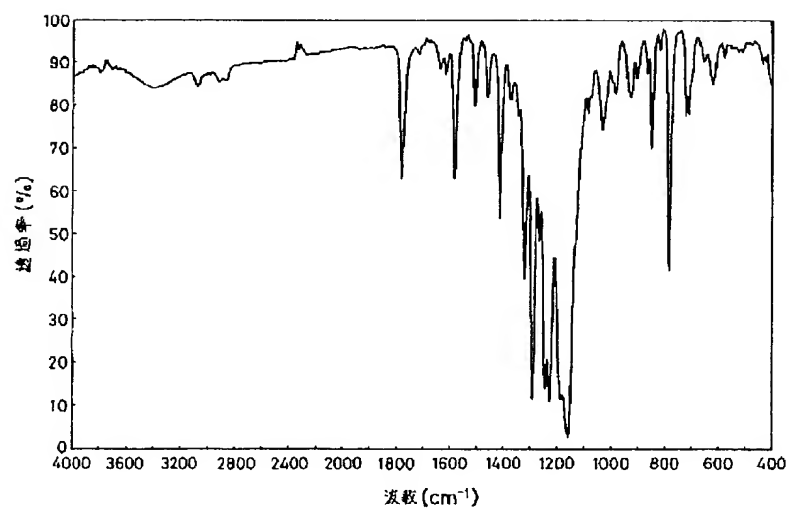
【図6】



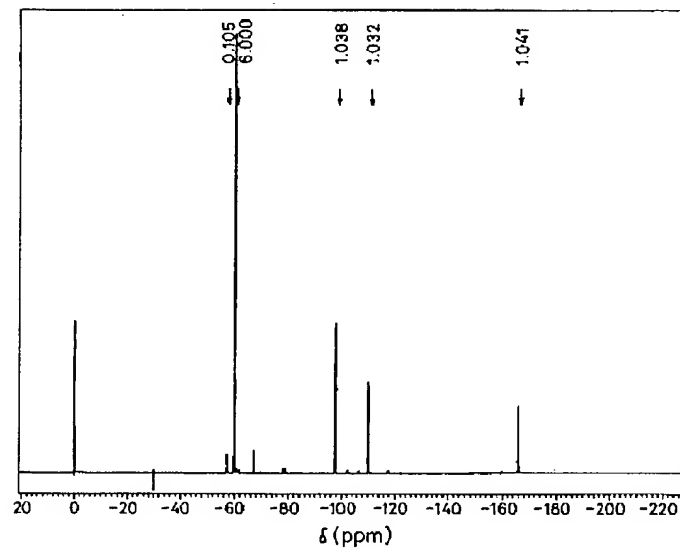
【図4】



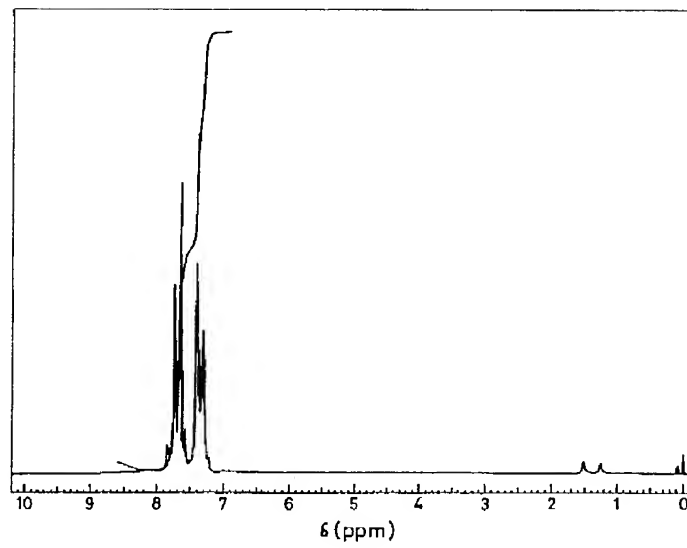
【図5】



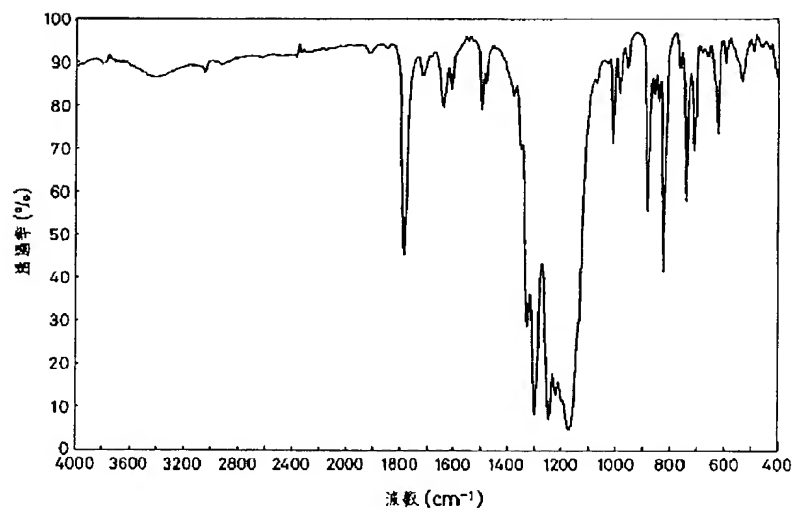
【図7】



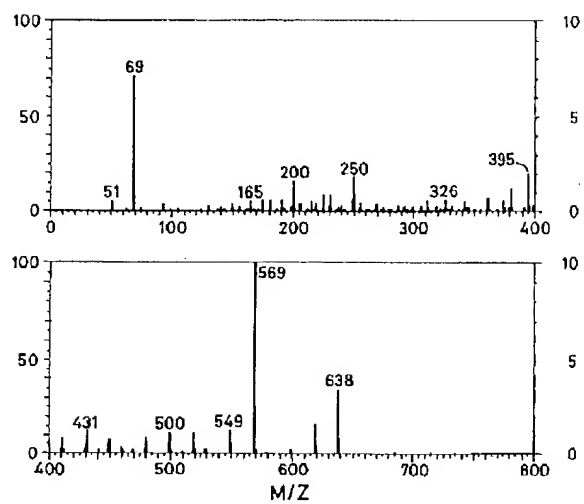
【図8】



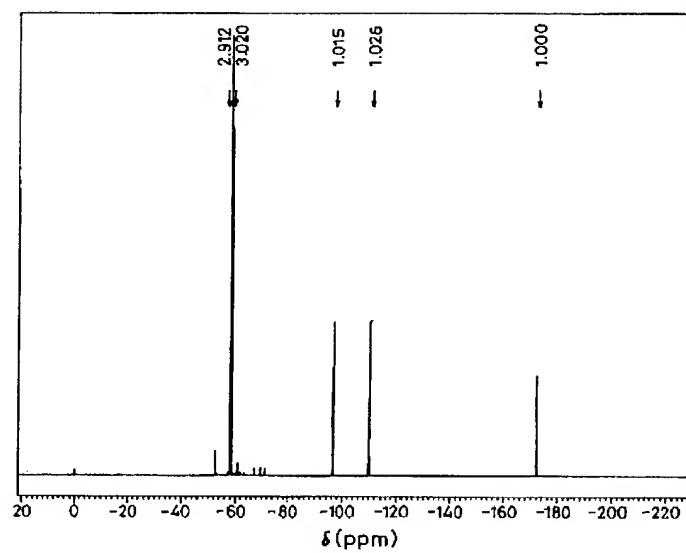
【図9】



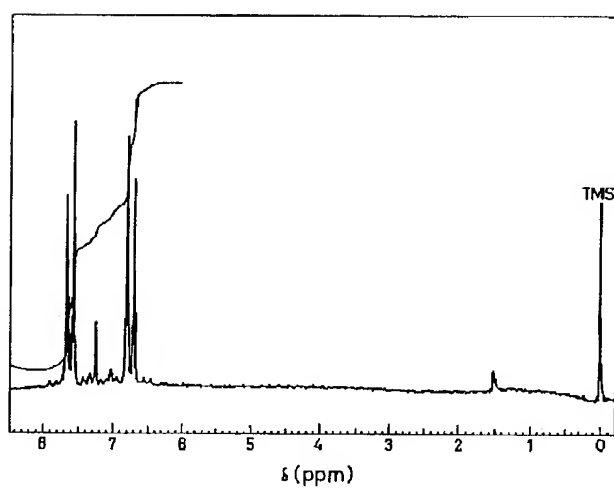
【図10】



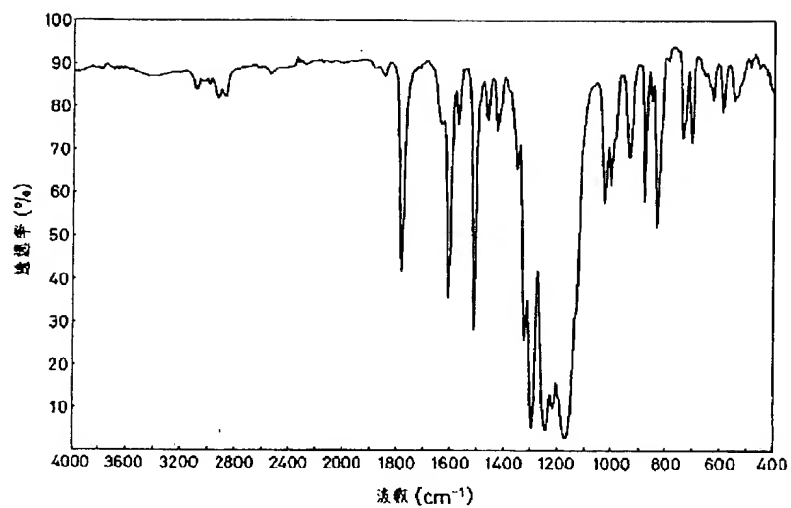
【図11】



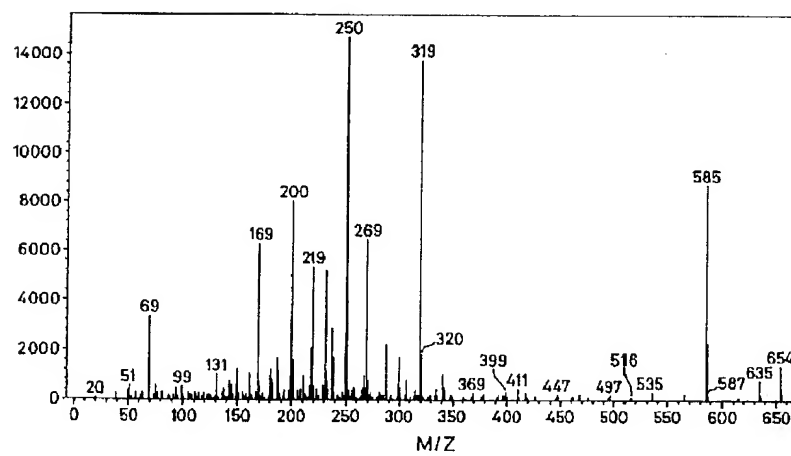
【図12】



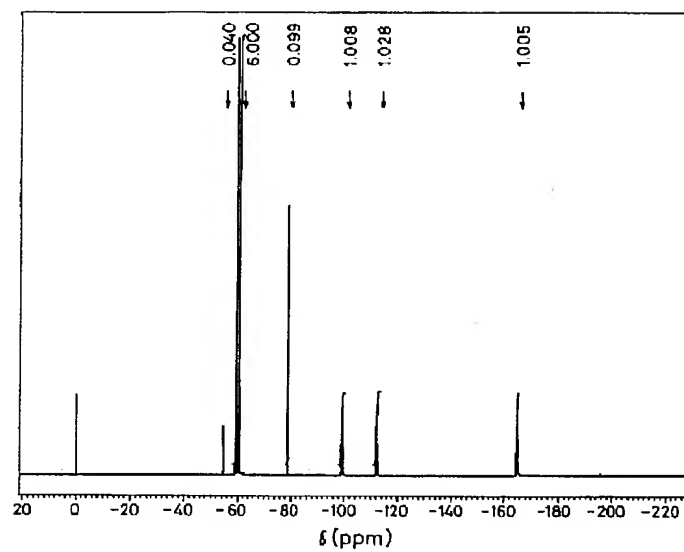
【図13】



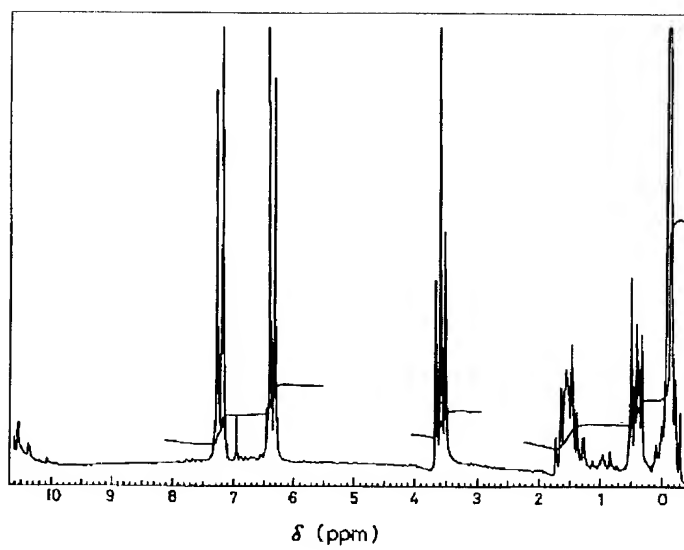
【図14】



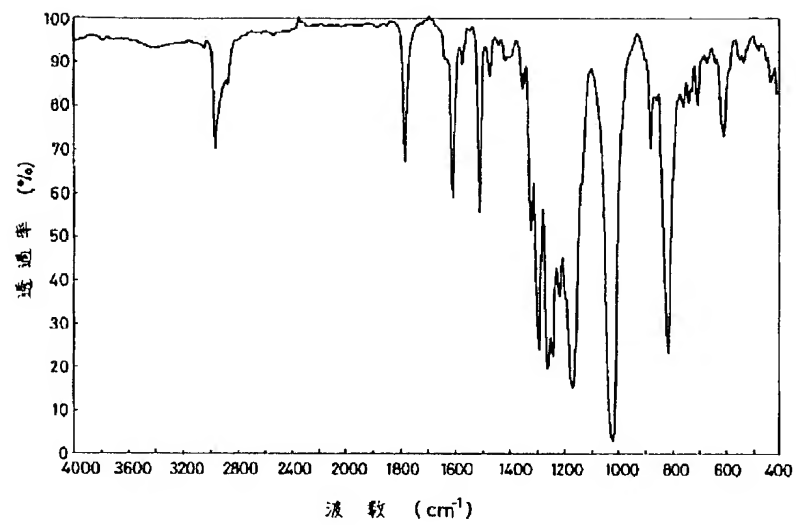
【図15】



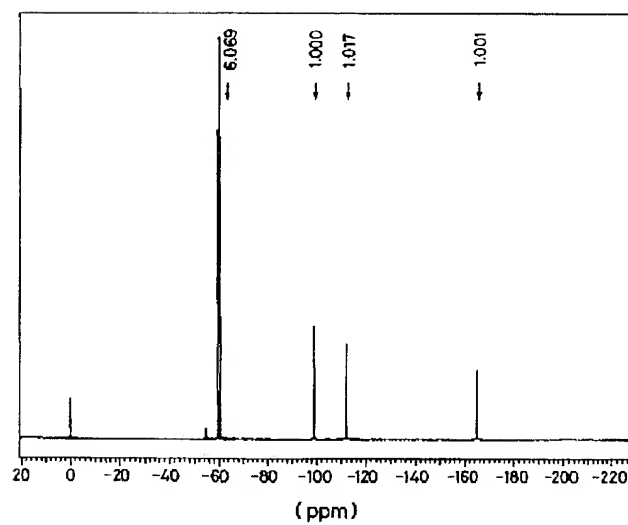
【図16】



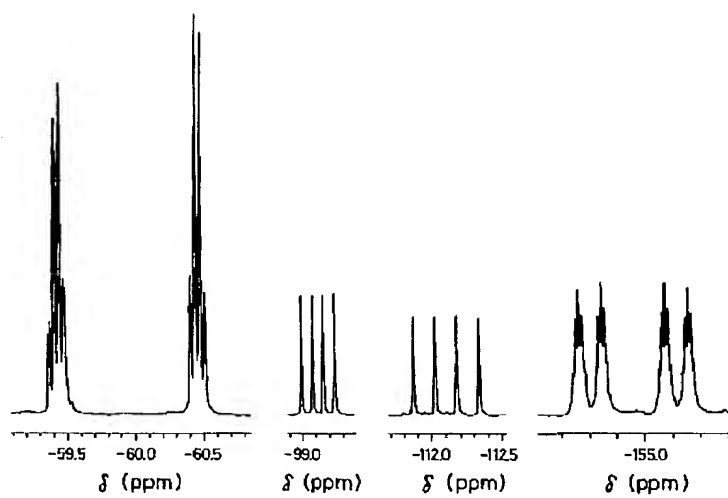
【図17】



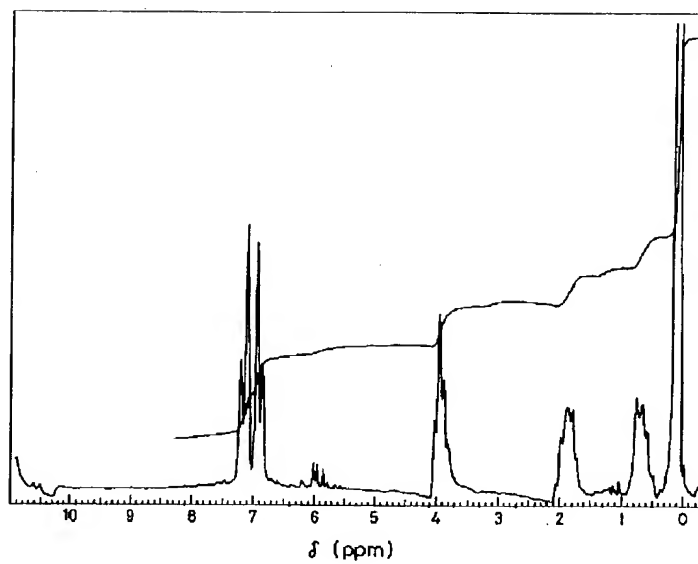
【図18】



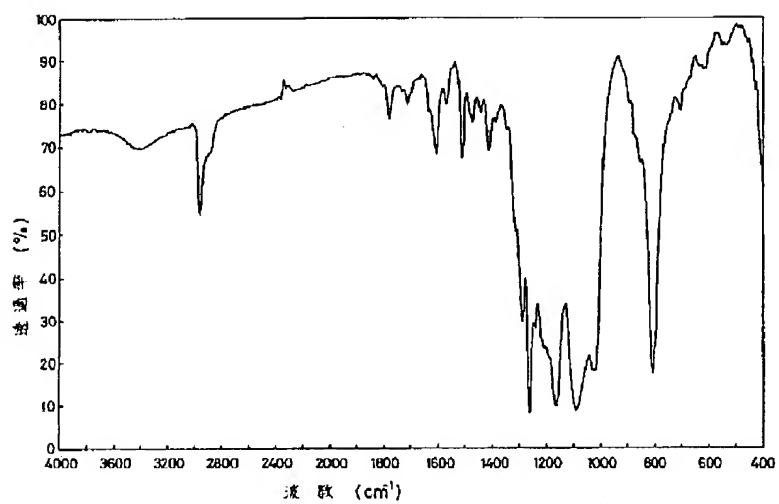
【図19】



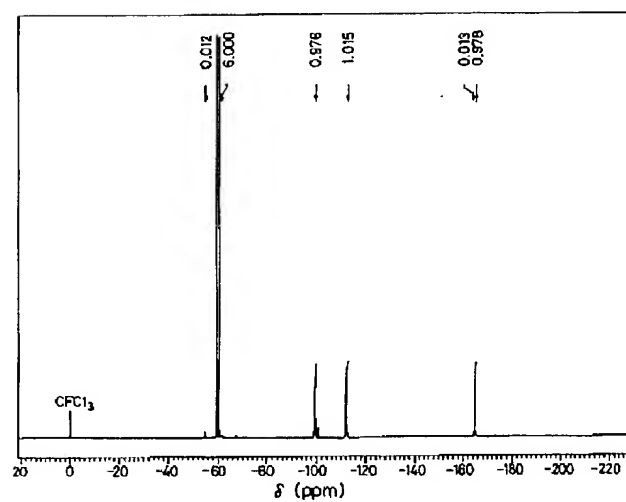
【図20】



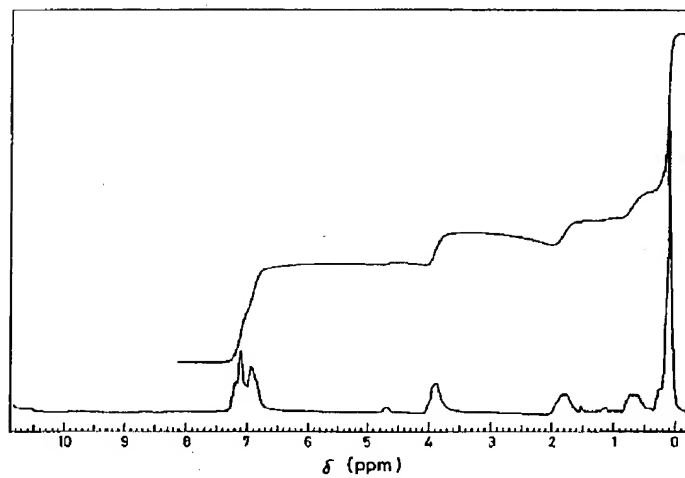
【図21】



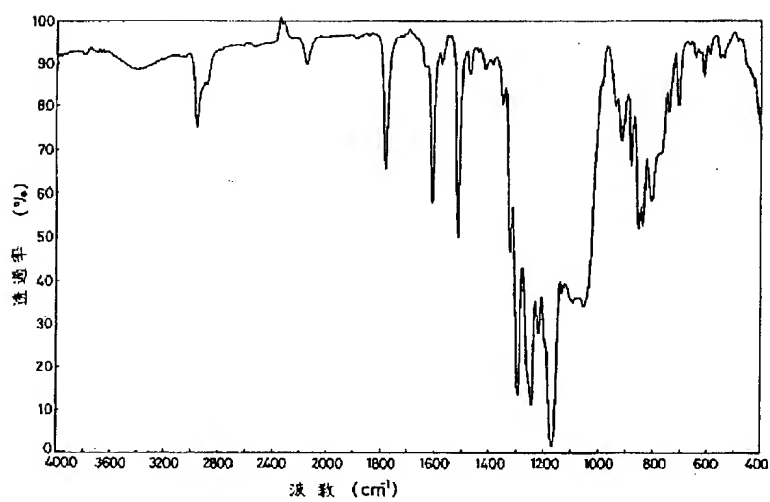
【図22】



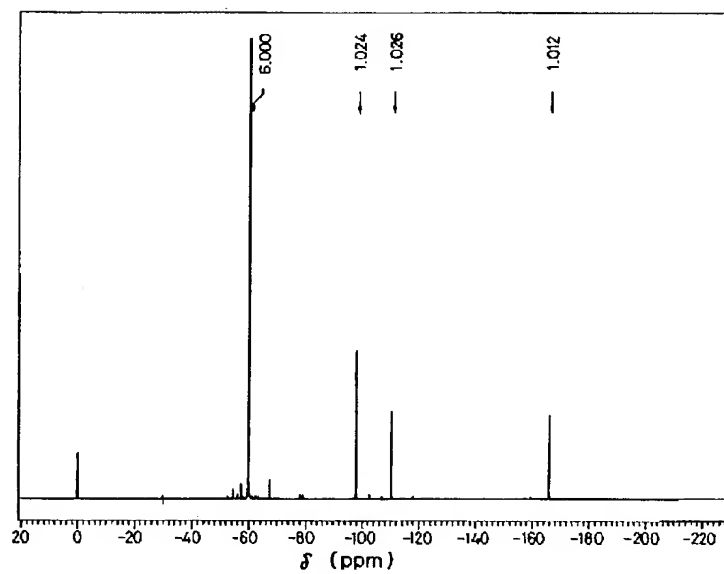
【図23】



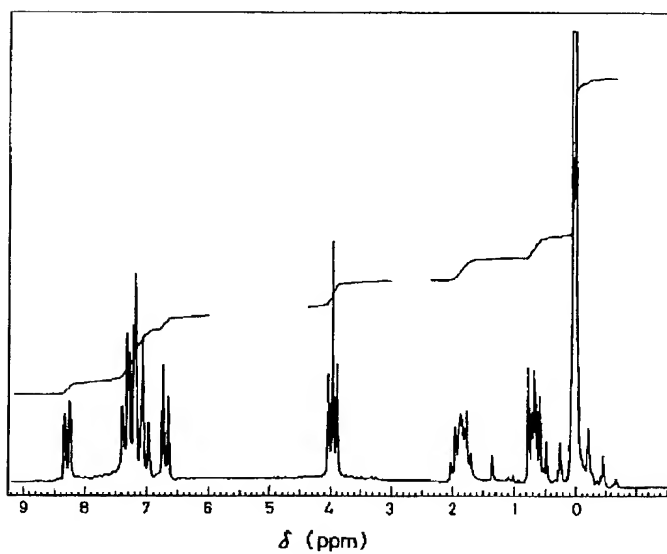
【図24】



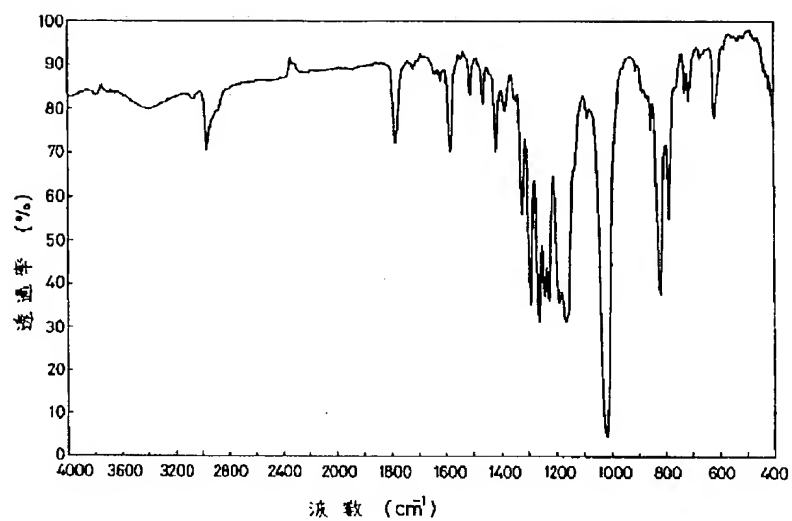
【図25】



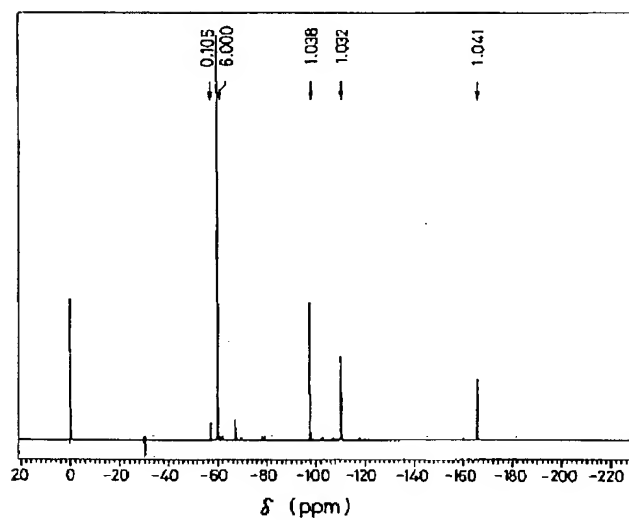
【図26】



【図27】



【図28】



【図29】

